ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

73. BAND

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON

KARL SCHEEL

DREIUNDSIEBZIGSTER BAND

Mit 317 Textfiguren

VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1932

Unveränderter Nachdruck 1970
Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten

Fotodruck: Mikrokopie GmbH, 8 München 22, Bruderstraße 9

Inhalt.

Erstes und zweites Heft.

Abgeschlossen am 24. November 1931.

Seite

F. Hund, Zur Frage der chemischen Bindung. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Oktober 1931) 1

E. Lau und **O. Reichenheim,** H_1-Entladungsrohr. (Eingegangen am 19. Oktober 1931) 31

M. J. Druyvesteyn, Eine Methode zur Bestimmung der Beweglichkeit von Edelgasionen mit Hilfe der negativen Schichten. (Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken Eindhoven/Holland.) Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Oktober 1931) 33

F. Seidl, Beeinflussung der Leitfähigkeit von Paraffin durch Röntgen- und γ-Strahlung. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Oktober 1931) 45

Tokutarô Hirone und **Tadayosi Hikosaka,** Zur Theorie des Ferromagnetismus. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 21. August 1931) 62

R. Rydberg, Über das Bandenspektrum des Quecksilberhydrids. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 31. August 1931) 74

H. Seemann, Die Auflösung der K-β_1- und β_3-Linien der Schwermetalle. Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Juli 1931) 87

Arthur March, Der Zustandsbegriff in der Quantenmechanik. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 14. Oktober 1931) 107

L. Rosenkewitsch und **C. Sineinikow,** Zur Theorie des Durchschlags von Dielektriken. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 9. September 1931) 118

G. Wataghin, Zur relativistischen Quantenmechanik. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 21. September 1931) 121

W. Kolhörster und **L. Tuwim,** Die spezifische Ionisation der Höhenstrahlung. (Mitteilung aus dem Höhenstrahlungslaboratorium des Meteorologisch-Magnetischen Observatoriums Potsdam). (Eingeg. am 14. Oktober 1931) 130

W Kapuściński. Bemerkung zu der Mitteilung von Herrn Gr. Landsberg und L. Mandelstam: „Über die selektive Lichtstreuung". (Eingegangen am 21. Oktober 1931) 137

Drittes und viertes Heft.

Abgeschlossen am 2. Dezember 1931.

R. Mecke und **W. Baumann,** Über eine neue atmosphärische Sauerstoffbande bei λ 7710. (Mitteilung aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Heidelberg.) Mit 1 Abbild. (Eingegangen am 16. Oktober 1931) 139

Seite

Cornel Lanczos, Elektromagnetismus als natürliche Eigenschaft der Riemannschen Geometrie. (Eingegangen am 5. Oktober 1931) 147

P. Güttinger, Das Verhalten von Atomen im magnetischen Drehfeld. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Mai 1931) 169

T. E. Phipps und **O. Stern,** Über die Einstellung der Richtungsquantelung. (Untersuchungen zur Molekularstrahlmethode aus dem Institut für physikalische Chemie der Hamburgischen Universität, Nr. 17.) Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 9. September 1931) 185

J. H. de Boer und **M. C. Teves,** Die Rotverschiebung der Photoionisation von Alkaliatomen durch Adsorption an negativen Salzoberflächen. (Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven/Holland.) (Eingegangen am 17. Oktober 1931) 192

Walter Brandt, Einige Beobachtungen über eine Verbindung von Barkhausen-effekt und Wiedemanneffekt. (Eingegangen am 28. Oktober 1931) . . . 201

Hans Bartels, Über Kontinua und „verbotene" Serien im Natriumbogenspektrum. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 14. September 1931) 203

Sten Friberg, Über die Lichtbrechung und Dispersion in gasförmigen Kohlenwasserstoffen. (Eingegangen am 6. August 1931) 216

L. Mandelstam und **N. Papalexi,** Über Resonanzerscheinungen bei Frequenzteilung. Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 13. August 1931) . . 223

P. H. van Cittert, Der Stufenblendenkondensor nach Hansen. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 28. Oktober 1931) 249

L. Rosenfeld, Bemerkung zur korrespondenzmäßigen Behandlung des relativistischen Mehrkörperproblems. (Eingegangen am 24. Oktober 1931) 253

Hans Vatter, Über das magnetische Verhalten des Kobaltatoms. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 23. September 1931) 260

S. Schubin, Über die Transmissionsbande des Silbers. (Eingegangen am 26. September 1931) 273

Fünftes und sechstes Heft.

Abgeschlossen am 10. Dezember 1931.

A. Jabłoński und **Peter Pringsheim,** Weitere Versuche über die *D*-Linienfluoreszenz des Natriums bei höheren Dampfdrucken. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Oktober 1931) 281

R. Glocker und **K. Schäfer,** Atomfaktorbestimmungen im Gebiet der anomalen Dispersion. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Oktober 1931) 289

Werner Braunbeck, Eine neue Methode elektrodenloser Leitfähigkeitsmessung. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Oktober 1931) 312

Werner Braunbeck, Die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit von geschmolzenem Wismut bei der Lösung von Wismutchlorid. Mit 1 Abbild. (Eingegangen am 29. Oktober 1931) 335

Seite

I. Estermann, R. Frisch und **O. Stern,** Monochromasierung der de Broglie-Wellen von Molekularstrahlen. (Untersuchungen zur Molekularstrahlmethode aus dem Institut für physikalische Chemie der Hamburgischen Universität, Nr. 18.) Mit 17 Abbildungen. (Eingegangen am 22. September 1931) 348

K. Murakawa, Untersuchungen über die Hyperfeinstruktur von Spektrallinien. II. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 25. September 1931) 366

Ragnar Rydberg, Graphische Darstellung einiger bandenspektroskopischer Ergebnisse. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Oktober 1931) 376

Th. Neugebauer, Theorie des Kerreffektes in der Wellenmechanik. (Eingegangen am 23. Oktober 1931) 386

B. Venkatesachar und **T. S. Subbaraya,** Beitrag zur Analyse des ersten Funkenspektrums von Quecksilber. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 28. Oktober 1931) 412

Siebentes und achtes Heft.

Abgeschlossen am 30. Dezember 1931.

K. Herrmann, A. H. Krummacher und **K. May,** Über das Verhalten kristallinflüssiger Substanzen im elektrischen Felde (röntgenographische und optische Untersuchungen). Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 10. November 1931) 419

Hans Kopfermann, Über die Bestimmung des mechanischen Momentes des Cäsiumkernes aus der Hyperfeinstruktur einiger Cs^+-Linien. (Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.) Mit 12 Abbild. (Eingeg. am 3. November 1931) 437

E. May und **H. Schaefer,** Dispersionsmessungen an Flüssigkeiten, insbesondere biologischen Lösungen mit ungedämpften Wellen im Bereich von 1 bis 4 m Wellenlänge. Mit 10 Abbild. (Eingegangen am 29. Oktober 1931) 452

A. Jabłoński, Über das Entstehen der breiten Absorptions- und Fluoreszenzbanden in Farbstofflösungen. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 9. November 1931) 460

S. Tolansky, Anomale Feinstruktur und Isotopenverschiebung im Cl^+-Spektrum. (Eingegangen am 17. November 1931) 470

Bengt Edlén, Das Zweielektronenspektrum des Bors, B II, und irreguläre Dubletts der Serie Be I bis O V. (Eingegangen am 1. November 1931) . . 476

Kurt Mendelssohn, Eine Apparatur nach dem Desorptionsverfahren für Messungen bis zu 2^0 abs. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Oktober 1931) 482

Gr. Landsberg und **S. L. Mandelstam jr.,** Molekulare Lichtzerstreuung in festen Körpern. IV. Intensität des von Steinsalz zerstreuten Lichtes. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Oktober 1931) 502

F. Sauerwald und **W. Scholz,** Ein Beitrag zum Zeitgesetz der Entfestigung verformter Metalle. Mit 9 Abbildungen. (Eingeg. am 25. Oktober 1931) 511

A. Gemant, Elektrische Eigenschaften von gedehntem Gummi. Mit 10 Abbildungen. 526

Seite

H. R. Schulz, Das maximale Öffnungsverhältnis einfacher Linsen. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 7. November 1931) 538

Sigge Björck, Zum Comptoneffekt vom klassischen Standpunkt. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 5. November 1931) 541

Fritz Sauter, Zum „Kleinschen Paradoxon". Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Oktober 1931) 547

S. Szczeniowski, Eine Bemerkung zur Arbeit von F. Sauter: Zum Kleinschen Paradoxon. (Eingegangen am 14. November 1931) 553

W. J. Müller, Zur Theorie der elektrolytischen Ventilwirkung. (Eingegangen am 10. November 1931) 560

Neuntes und zehntes Heft.

Abgeschlossen am 8. Januar 1931.

F. Hund, Zur Frage der chemischen Bindung. II. Zum Verständnis der organischen Chemie. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Nov. 1931) 565

G. Hoffmann, Zur Methodik der Atomzertrümmerungsmessungen. (Eingegangen am 6. Dezember 1931) 578

A. Güntherschulze und **Hans Betz,** Neue Untersuchungen über die elektrolytische Ventilwirkung. III. Die Dielektrizitätskonstante der Al_2O_3-Sperrschicht. (Mitteilung aus dem Elektrotechnischen Institut der Technischen Hochschule Dresden.) Mit 2 Abbild. (Eingegang. am 16. November 1931) 580

A. Güntherschulze und **Hans Betz,** Neue Untersuchungen über die elektrolytische Ventilwirkung. IV. Der Strömungsmechanismus in den Sperrschichten der Ventilmetalle. (Mitteilung aus dem Elektrotechnischen Institut der Technischen Hochschule Dresden.) Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 16. November 1931) 586

A. Esau und **H. Kortum,** Über einen Effekt, den ferromagnetische Stoffe im elektromagnetischen Wechselfelde zeigen. (Aus dem Technisch-Physikalischen Institut der Universität Jena.) Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 16. November 1931) 602

W. Gremmer, Über Terme des Krypton-Bogenspektrums. (Eingegangen am 23. November 1931) 620

Alfred Edner, Einfluß von Fremdzusätzen auf die Kohäsionsgrenzen und die ultramikroskopische Solbildung synthetischer Steinsalzkristalle. I. KCl, $CaCl_2$, $BaCl_2$. Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 14. November 1931) 623

V. v. Keussler, Die Polarisation der Quecksilberfluoreszenz im Zusammenhang mit der Linienhyperfeinstruktur. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 15. November 1931) 649

F. W. Loomis und **J. G. Winans,** Über einen Versuch zur Auffindung des Ramaneffekts an Metallelektronen. (Eingegangen am 28. Oktober 1931) 658

Willi M. Cohn, Über das Auftreten von kontinuierlichen Spektren bei Kathodenstrahlbombardement. V. Bemerkungen zu den Untersuchungen am Lilienfeldrohr und Versuche an anderen Rohren. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Oktober 1931) 662

Seite

W. Messerschmidt und **W. S. Pforte,** Über den Luftdruckkoeffizienten der harten Ultrastrahlung. Mit 5 Abbild. (Eingeg. am 29. November 1931) 677

H. Krefft und **R. Rompe,** Über das Auftreten von Metall-Edelgasbanden in der positiven Säule elektrischer Entladungen. (Mitteilung der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung m. b. H., Osram-Konzern, Berlin.) Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 30. November 1931) 681

G. Baintner, Über den Einfluß der Unterlage auf die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes dünner Platinschichten. Mit 2 Abbild. (Eingegangen am 12. November 1931) 691

Frau **R. D. Schulwas-Sorokin,** Piezoelektrische Eigenschaften von Seignettesalzkristallen. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Oktober 1931) 700

Johannes Zirkler, Zur Assoziation starker Elektrolyte. (Eingegangen am 25. November 1931) 707

Elftes und zwölftes Heft.

Abgeschlossen am 15. Januar 1932.

R. Suhrmann und **H. Theissing,** Spektrale lichtelektrische Empfindlichkeit dünner Alkalimetallhäute bei Zimmertemperatur und bei der Temperatur der flüssigen Luft. Mit 10 Abbild. (Eingegang. am 29. November 1931) 709

M. J. Druyvesteyn, Der Übergang von der Glimmentladung zum Bogen in Edelgasen. (Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven/Holland.) Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Dezember 1931) 727

Ernst Olsson, Das Bandenspektrum des Berylliumhydrides. (Eingegangen am 30. November 1931) 732

D. Coster und **H. H. Brons,** Die negativen Stickstoffbanden. Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 25. November 1931) 747

A. Joffé, P. Kobeko, J. Kurtschatov und **Anton Walther,** Zur Frage nach dem Mechanismus des elektrischen Durchschlages. (Eingegangen am 26. November 1931) 775

A. Joffé, S. Schurkov und **Anton Walther,** Über Zerreißfestigkeit von dünnen Fäden und Folien. (Eingegangen am 26. November 1931) 778

Ebbe Rasmussen, Zu den Spektren der Edelgase. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 28. November 1931) 779

E. Teller und **L. Tisza,** Zur Deutung des ultraroten Spektrums mehratomiger Moleküle. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 19. September 1931) . . 791

Karl Röhrich, Ausbreitungsgeschwindigkeit ultraakustischer Schwingungen in zylindrischen Stäben. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 21. November 1931) 813

E. M. Brumberg und **S. I. Wawilow,** Über eine neue Methode zur Prüfung der Gesetze der Brownschen Bewegung. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 17. November 1931) 833

Autorenregister 844

Zur Frage der chemischen Bindung.

Von **F. Hund** in Leipzig.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Oktober 1931.)

Drei Auffassungen der chemischen Bindung werden kritisch betrachtet und verglichen. Dabei wird der Auffassung der Vorzug gegeben, die die Zustände der Molekel durch Eigenfunktionen der einzelnen Elektronen beschreibt. In Erweiterung der Herzbergschen Fassung wird von Bindung gesprochen, wenn an der Elektroneneigenfunktion der Molekel zwei Elektroneneigenfunktionen von Atomen wesentlich beteiligt sind und im Gebiet zwischen den Atomen sich addieren. Diese Auffassung scheint auch der Darstellung durch den Valenzstrich am meisten zu entsprechen; ihr läßt sich eine Auffassung der gerichteten Valenz, die der Slater-Paulingschen ähnlich, aber viel leichter zu übersehen ist, und die Hückelsche Deutung der nichtdrehbaren Bindung eingliedern.

Auf Grund der früheren Fassungen der Quantentheorie des Atombaues (Korrespondenzprinzip, Quantenbedingungen) gab es keine vernünftige Verknüpfung der Zustände einer Molekel mit den Zuständen der Atome, in die sie zerlegt werden kann. Es konnte also nicht einmal eine qualitative Erklärung der chemischen Bindung geben, abgesehen von den Grenzfällen, wo man die Molekel als aus nahezu unveränderten Atomen oder Ionen bestehend annehmen konnte (van der Waalssche Bindung, Ionenbindung). Die neue Quantenmechanik gestattete zunächst eine Übersicht darüber, was mit den Elektronentermen einer Molekel geschieht, wenn man die Kerne zusammen- oder auseinanderführt. Sie stellte damit einen stetigen Zusammenhang her zwischen den Zuständen einer Molekel und den Zuständen der Atome, in die sie zerlegt werden kann (ebenso zwischen den Zuständen einer Molekel und den Zuständen des Atoms, das man durch Zusammenschieben der Kerne erhält). Die bekannte Untersuchung von Heitler und London[1]) zeigte dann am Fall der H_2-Molekel, wie beim Zusammentreten zweier Atome mit je einem Elektron durch Wegfall der wegen der Gleichheit der Elektronen bestehenden Entartung (Austausch-Entartung) eine Energieerniedrigung, also Bindung auftreten kann. Die zahlreichen folgenden Untersuchungen über die chemische Bindung gehen nicht alle in der gleichen Richtung, und es ist vielleicht schon etwas schwer geworden, die Beziehungen und auch die Unterschiede der verschiedenen Auffassungen zu übersehen.

---

[1]) W. Heitler u. F. London, ZS. f. Phys. **44**, 455, 1927.

Nach einer Diskussion der Unterschiede der einzelnen Auffassungen und Methoden soll im folgenden wesentlich eine Auffassung betont und ein wenig weitergeführt werden.

Empirische Gesichtspunkte. Die *Chemie* hat versucht, ihr großes Erfahrungsmaterial über die Art und Weise, wie Elemente zu Verbindungen zusammentreten, unter dem Begriff der *Valenz* zu ordnen. Die Valenz sollte dabei zunächst der Inbegriff der dem einzelnen Atom zukommenden Eigenschaften sein, die für seine chemische Wirksamkeit in Betracht kommen. Insbesondere sollte die *Valenzzahl* oder Wertigkeit des Atoms angeben, mit welcher festen Anzahl bestimmter anderer Atome es sich verbinden kann (Valenzzahl = Anzahl der Valenzkräfte). Diese strenge Fassung mußte die Chemie aufgeben, indem die Wertigkeit auch von den Partnern des Atoms abhängen konnte; der Valenzbegriff verlor dadurch viel an Schärfe. Trotzdem ist es zweckmäßig, an der Auffassung der Valenz als einer dem Atom eigentümlichen Eigenschaft solange als möglich festzuhalten.

Die Erforschung des Atombaues durch die Physik zeigte, daß die Valenzzahl eng mit der Zahl der äußeren Elektronen oder mit der Zahl der an einer abgeschlossenen Schale fehlenden Elektronen zusammenhing. Der Zusammenhang wurde aber verschieden erklärt.

Die weitere Ausgestaltung hat nämlich dem Begriff der Valenz *zwei etwas verschiedene Formen gegeben.* In den Verbindungen wie HCl, NaCl, NH_4Cl, H_2SO_4, $PtCl_6K_2$ usw., also den Verbindungen, die man vielfach als *heteropolar*[1]) bezeichnet, ist die *Valenz eine dem einzelnen Atom zukommende ganze Zahl mit positivem oder negativem Vorzeichen.* Jedes Atom hat entweder nur eine vom Partner ganz unabhängige Valenzzahl oder wenigstens nur wenige solche Zahlen (0 bei Edelgasen, + 1 bei H und Alkalien, + 2 bei Erdalkalien, — 1 bei Halogenen, — 2 bei O, + 6 und — 2 bei S). *Die Valenzen werden in der Form abgesättigt, daß die Summe der Valenzzahlen der Atome einer Verbindung Null ist.* Dabei ist es nicht immer

[1]) Es erscheint notwendig, neben den in der Physik in jetzt ziemlich festgelegtem Sinne gebrauchten Begriffspaaren polar — nichtpolar (maßgebend ist, ob die Molekel ein elektrisches Moment hat oder nicht) und Ionenmolekel—Atommolekel (maßgebend ist, ob die an den Grundzustand anschließende Schwingungstermfolge zum Zustand getrennter Ionen oder Atome führt) noch als drittes Begriffspaar die chemischen Begriffe hetero- und homöopolar beizubehalten, da sich ihre Bedeutung nicht mit der der anderen beiden deckt. So kann eine heteropolare Molekel, wenn sie symmetrisch genug ist, auch einmal kein elektrisches Moment haben (CO_2). Daß die Grenze zwischen homöopolarer und heteropolarer Verbindung fließend ist, hindert nicht die Brauchbarkeit der Begriffe.

möglich zu sagen, daß eine +-Valenz eines Atoms durch eine —-Valenz eines bestimmten anderen Atoms der Verbindung abgesättigt wird: *der Valenzstrich ist nicht immer anwendbar* (*vgl. die Beispiele* NH_4Cl, H_2SO_4, $PtCl_6K_2$). *In diesen heteropolaren Verbindungen verhalten sich also die Valenzen wie elektrische Ladungen.* Die Valenzzahl regelt das Verhalten der Atome nicht eindeutig; man hat neben ihr mit Erfolg die Koordinationszahl eingeführt.

In einer anderen Gruppe von Verbindungen — im wesentlichen der organischen Chemie —, die man als *homöopolar* bezeichnet, ist die *Valenz- eine dem einzelnen Atom zukommende ganze Zahl ohne Vorzeichen. In der Verbindung sättigen sich die Valenzen gegenseitig ab,* und zwar deutet das Erfahrungsmaterial darauf hin, daß *je eine Valenz zweier benachbarter Atome zusammenwirken*: *die abgesättigte Valenz kann durch einen Valenz strich bezeichnet werden.* Von jedem Atom der gesättigten Verbindung gehen so viel Striche aus, als seine Valenzzahl beträgt.

Die Anwendungsgebiete der beiden Begriffe der Valenz überdecken sich.

Den empirischen Gesichtspunkten der Chemie hat die physikalische Forschung noch einige hinzugefügt. Die *Bandenspektroskopie* hat einmal die Existenz mancher Molekeln gezeigt, die chemisch nicht nachweisbar waren, weiter hat sie Methoden geliefert, die Dissoziationsenergie von Molekeln abzuschätzen. Die Molekeln scheinen danach deutlich in zwei Gruppen zu zerfallen, in lockere Molekeln, deren Bindungsenergien nur von der Größenordnung der Kohäsionskräfte in den Kristallgittern der Edelgase oder Elemente H_2, N_2, O_2 sind, und in feste Molekeln mit den Bindungsenergien, die auch aus der Chemie bekannt sind.

Physikalische Deutungen. Man kann erwarten, daß die Quantentheorie des Atoms und der Molekel ohne näheres Eingehen auf die individuellen Eigenschaften der Atome so viel an allgemeinen Gesetzmäßigkeiten liefert, als in den empirisch entstandenen Formulierungen der Chemie enthalten ist.

Die *Deutung der heteropolaren Valenz* knüpft an an den Vergleich mit elektrischen Ladungen. Viele Eigenschaften der heteropolaren Molekeln erhält man näherungsweise, indem man sie aus Ionen aufgebaut denkt (Ladung = Valenzzahl), besonders seit man durch quantitative Berücksichtigung der Deformation der Ionen die strenge Ionenauffassung mildern und den Übergang zu homöopolaren Molekeln erfassen kann. Auch die Koordinationszahl kann man in diesen Modellen auf Grund der räumlichen Ausdehnung der Ionen einigermaßen verstehen.

Die Darstellung der *homöopolaren Valenz* durch den Strich und das Fehlen des Vorzeichens der Valenzzahl führte zu der Vorstellung des bindenden Elektronenpaares von Lewis; die „Pünktchenschreibweise" der chemischen Formeln entspricht der mit Strichen. Die neue Quantenmechanik und ihre Anwendung auf die Theorie der Molekel ermöglichte ein physikalisches Verstehen der homöopolaren Bindung.

Auch in der physikalischen Deutung ist die Grenze zwischen homöopolarer und heteropolarer Verbindung ganz fließend. Da aber die physikalische Deutung der heteropolaren Valenz als abgeschlossen angesehen werden kann[1]), wird hier im wesentlichen nur von der homöopolaren gesprochen.

Wenn wir die empirischen Ergebnisse der Chemie ansehen, so können wir keine sehr allgemeinen theoretischen Regeln erwarten. Abgesehen von den Hydriden, Halogeniden und Oxyden zeigen die chemischen Verbindungen nur dann weitergehende Regelmäßigkeiten, wenn sie ganz aus leichten Atomen zusammengesetzt sind (H, C, N, O). Dies hat für uns den Vorteil, bestimmte Annahmen über die Größenordnungen der Kräfte in Atom und Molekel zu machen, die für leichte Atome und Molekeln sich bewährt haben. Wir verzichten daher im folgenden darauf, die Abweichungen zu diskutieren, die die Methoden für schwerere Atome erfahren müßten.

Auffassungen und Methoden. Im Hinblick auf das vorliegende empirische Material kann man die *Aufgabe der theoretischen Physik* folgendermaßen fassen: Sie soll auf Grund der allgemeinen Eigenschaften der Atome ein solches Verhalten erklären oder mindestens plausibel machen, wie es der Valenzbegriff der Chemie ausdrückt. Dabei soll die Valenz nicht nur als eine „Möglichkeit" auftreten, Verbindungen einzugehen, sondern als eine Möglichkeit, die unter durchschnittlichen Verhältnissen auch befolgt wird. Dem empirischen Sachverhalt entsprechend wird man auch in der Theorie *zwei Stufen der Betrachtung* erwarten. In der ersten Stufe soll die Valenz als Eigenschaft der Atome unabhängig vom Partner (d. h. für durchschnittliche Partner gültig) auftreten; in der zweiten Stufe sollen die Abänderungen des Verhaltens betrachtet werden, die durch die besonderen Eigenschaften des Partners bedingt sind. Bisher ist aber wohl auch die erste Stufe der Betrachtung noch nicht zur vollen Klärung gelangt.

---

[1]) Als zusammenfassende Darstellung sei genannt: A. E. van Arkel u. J. H. de Boer, Chemische Bindung als elektrostatische Erscheinung (Deutsche Ausgabe, Leipzig 1931).

Feststeht, daß die homöopolare Bindung darauf beruht, daß die Termordnung sich wesentlich ändert, wenn Atome zu einer Molekel zusammentreten. Von welchem Ausgangspunkt aus man jedoch diese Änderung zu betrachten hat und welches dann die wesentlichen Merkmale der Bindung sind, darüber gibt es verschiedene Auffassungen.

Schon das London-Heitlersche Ergebnis konnte ja in verschiedener Weise qualitativ gedeutet und darum in verschiedener Weise verallgemeinert werden. Man konnte den Nachdruck legen auf die Aufhebung der Austauschentartung und die daher rührenden „Austauschglieder" in der Energie. Man konnte aber auch als wesentlich ansehen, daß im unteren (anziehenden) der bei Heitler und London auftretenden H_2-Terme zwei Elektronen im tiefsten Quantenzustand ($1s\sigma$) sind, während im oberen (abstoßenden) Term ein Elektron „angeregt" (im $2p\sigma$-Zustand) ist, so daß dieser Term bei Zusammenschieben der Kerne in den Term $1s\,2p\,^3P$ des He-Atoms übergeht[1]). Die erste Art der Verallgemeinerung könnte nun sowohl auf die Wechselwirkung ganzer Atome angewandt werden, als auch auf die Wechselwirkung einzelner Elektronen in verschiedenen Atomen. So sind im ganzen etwa *drei Auffassungen über die wesentlichen Züge der chemischen Bindung* entstanden; wir wollen sie jetzt kurz kennzeichnen.

a) Die Betrachtung der Wechselwirkung ganzer Atome. Bei geeignetem Näherungsverfahren (eben dem London-Heitlerschen) hängt die Art der Wechselwirkung nur von dem jeweiligen einen Quantenzustand der Atome ab. Die Valenz erscheint also hier als Eigenschaft eines Atoms in einem bestimmten Zustand. Die Bindungsenergie wird ausgedrückt durch Glieder, die Coulombsche Kräfte bedeuten, und durch die „Austauschglieder". Die letzteren werden als das Wesentliche angesehen. Unter einer weiteren Einschränkung, nämlich der Beschränkung auf Atome in S-Zuständen, hat diese Auffassung als Lehre von der „Spinvalenz" zu Ergebnissen geführt, die weitgehend dem chemischen Valenzbegriff entsprechen [London, Heitler, Born, Rumer, Weyl[2])].

Gegen diese Betrachtungsweise bestehen einige Einwände. Die Beschränkung auf S-Terme ist vielleicht nicht so schwerwiegend; vielleicht kann man in anderen Fällen ein ähnliches Verhalten erhoffen, obwohl man darüber noch gar nichts weiß. Ob die Gegenüberstellung einer L-Valenz und einer Spinvalenz etwas Wesentliches bedeutet, erscheint zweifelhaft. Daß man die Coulombschen Glieder als unwesentlich ansieht, läßt sich

[1]) Diese Interpretation z. B. bei F. Hund, ZS. f. Elektrochem. **34**, 437, 1928.
[2]) Zusammenfassungen: W. Heitler, Phys. ZS. **31**, 185, 1930; M. Born, Erg. d. exakt. Naturwiss. **10**, 387, 1931.

empirisch begründen: in den Fällen, wo keine Austauschglieder da sind (Edelgase), findet keine wesentliche Wechselwirkung statt. Ebenso scheint die Annahme, daß die „Austauschintegrale" negativ sind, bei leichten Atomen in den Grundzuständen gerechtfertigt, und die sind für das Verständnis der chemischen Bindung wesentlich. Ernster ist dagegen die Frage nach der Zulässigkeit des Störungsverfahrens. Für dieses ist wesentlich, daß die betrachteten Zustände getrennter Atome in genügendem Abstand von anderen sind; dies ist aber, wenn mehr als ein p-Elektron an dem Zustand beteiligt ist, sicher nicht mehr der Fall, vielmehr haben wir dann (vgl. C, N, O) mehrere benachbarte tiefe Terme. Zusammen mit der Beschränkung auf S-Terme bedeutet das, daß die Ergebnisse eigentlich nur für solche Atome bewiesen sind, die außerhalb der abgeschlossenen Schale nur s-Elektronen haben.

b) Die Betrachtung der Wechselwirkung einzelner Elektronen in verschiedenen Atomen benutzt das gleiche Näherungsverfahren. Sie führt nicht auf so weitreichende Ergebnisse, vermag aber auch Fälle mit p-Elektronen zu behandeln. Im allgemeinen Falle wird aber auch sie umständlich. Außer Untersuchungen von Heitler und London, die auch hierher gehören, sind Kemble und Zeners Untersuchung einer $s - p$-Wechselwirkung und Bartletts Untersuchung einer $p - p$-Wechselwirkung, sowie die neuen Betrachtungen Slaters und Paulings zu nennen[1]).

In der Auffassung b) ist das Näherungsverfahren weniger Einwänden ausgesetzt, da die Zustände der einzelnen Elektronen (bei leichten Atomen) größere Abstände haben. Die Termgruppen, die zu gleichen Elektronenquantenzahlen gehören (wie die tiefen Terme von C, N, O), werden ja hier als Einheit betrachtet.

c) Die Betrachtung der einzelnen Elektronen im gesamten Kerngerüst tritt auf bei der Behandlung einiger Eigenschaften der Molekelspektren (Mulliken, Hund). Sie wird deutlicher gefaßt und auf zweiatomige Molekeln mit gleichen Kernen angewandt von Herzberg[2]), der auch

---

[1]) E. C. Kemble u. C. Zener, Phys. Rev. **33**, 512, 1929; J. H. Bartlett, ebenda **37**, 459, 1931; J. C. Slater, ebenda **37**, 481, 1931; L. Pauling, Journ. Amer. Chem. Soc. **53**, 1367, 1931. Pauling bringt auch sehr viele Einzelheiten, bei denen sich die Verhältnisse wirklich nicht mehr übersehen lassen, bei denen man also nicht weiß, ob die Betrachtung der Wirklichkeit entspricht.

[2]) G. Herzberg, ZS. f. Phys. **57**, 601, 1929. — In meiner Arbeit ZS. f. Phys. **63**, 719, 1930 habe ich auf S. 731 den Anteil von Herzberg an der Erklärung der chemischen Bindung versehentlich nicht erwähnt; es war mir nämlich entgangen, daß Lennard-Jones (Trans. Faraday Soc. **25**, 668, 1929) auf der Herzbergschen Arbeit fußt und daß die von mir geschilderte Auffassung von den lockernden und bindenden Elektronen schon klar bei Herzberg steht.

Beziehungen zur Londonschen Auffassung aufzeigt. Auch Lennard-Jones benutzt sie zur Darstellung der einfachsten Molekeln, Dunkel bei der Betrachtung vieler organischer Verbindungen, Bloch zur Untersuchung von Eigenschaften der Metalle[1]).

Diese Auffassung wird im folgenden besonders behandelt werden, weil ihre Bedeutung für die chemischen Fragen und die Art, wie sie die anderen Auffassungen ergänzt, bisher noch wenig betont worden ist, und auch ihrer Einfachheit wegen. Natürlich überschneiden sich die hier getrennt aufgeführten Betrachtungsweisen. Auch bei c) kommt es darauf an, wie die einzelnen Elektronen, die aus verschiedenen Atomen stammen, in der Molekel verknüpft werden. Doch ist hier nicht die formale Symmetrie der Verknüpfung das Entscheidende, sondern die energetischen Eigenschaften (Knotenzahlen) der Elektronenzustände.

Nach den verschiedenen Ausgangspunkten zur Betrachtung der chemischen Bindung seien noch kurz die Methoden zur Abschätzung der Terme erwähnt.

1. Das Heitler-Londonsche Störungsverfahren. Wichtig ist die Benutzung von Linearkombinationen der Eigenfunktionen von Atomtermen; sie sollen Näherungen für die Eigenfunktionen der Molekel sein. Die Kombinationen lassen sich oft auf Grund von Symmetriebetrachtungen direkt angeben; manchmal muß man sie durch Lösung der „Säkulargleichung" ausrechnen. Das Verfahren ist anwendbar auf den ursprünglichen Heitler-Londonschen Fall zweier oder mehrerer Atome mit je mindestens einem Elektron und liefert dann die „Austauschglieder" [vgl. Auffassung a) und b)]; sie ist auch anwendbar auf ein einziges Elektron bei gleichen Kernen oder bei genäherter Entartung der Elektroneneigenfunktionen in den beiden Atomen und liefert dann Glieder, die man auch als „Resonanzglieder" bezeichnet hat [H_2^+-Rechnung von Pauling, Morse und Stueckelberg, Lennard-Jones; Elektronen im Gitter bei Bloch[2])].

2. Die Fortsetzung des Störungsverfahrens [London und Eisenschitz[3])]. Durch Zufügung der höheren Näherungen kann man im Prinzip die Methode 1 verbessern. Wegen der Verwickeltheit der Rechnung

---

[1]) J. E. Lennard-Jones, Trans. Faraday Soc. **25**, 668, 1929; M. Dunkel, ZS. f. phys. Chem. (B) **7**, 81; **10**, 434, 1930; F. Bloch, ZS. f. Phys. **52**, 555, 1928. L. Pauling, Journ. Amer. Chem. Soc. **53**, 3225, 1931; dort auf die „Einelektronen"- und „Dreielektronen"-Bindung angewandt.

[2]) L. Pauling, Chem. Rev. **5**, 173, 1928; P. M. Morse u. E. C. G. Stueckelberg, Phys. Rev. **33**, 941, 1929.

[3]) R. Eisenschitz u. F. London, ZS. f. Phys. **60**, 491, 1930; F. London, ebenda **63**, 245, 1930; ZS. f. phys. Chem. (B) **11**, 222, 1930.

sind allgemeine Ergebnisse für die innermolekularen Kräfte kaum zu erwarten. Ihre großen Erfolge hat die Methode vielmehr in der Behandlung der zwischenmolekularen Kräfte. Zu den in der ersten Näherung auftretenden „Kräften kurzer Reichweite" (gemessen an Abständen zwischen Molekeln — die Abstände in der Molekel sind allerdings oft noch kürzer als die Abstände, für die diese erste Näherung noch einigermaßen gilt) kommen in der zweiten Näherung „Kräfte großer Reichweite", die die van der Waalssche Anziehung erklären.

3. Das Variationsverfahren [Ritzsches Verfahren der Lösung von Differentialgleichungen — auf Molekeln angewandt von Wang, Guillemin, Zener, Teller, Podolanski[1])]. Es ist auch für die Kernabstände, die man in der wirklichen Molekel hat, eine gute Näherung; aber es ist nur in einfachen Fällen durchführbar.

4. Das Zuordnungsschema [Hund, Mulliken, Herzberg[2])]. Es hat den Vorteil der einfachen Handhabung und großen Allgemeinheit; es liefert aber nur qualitative Ergebnisse.

Verhältnis der Betrachtungsweisen zueinander. Erstes Beispiel: Zum Studium von Beziehungen und Unterschieden der verschiedenen Betrachtungsweisen benutzen wir statt einer komplizierten Molekel ein *einfaches Analogon*. Es sollen daran die Auffassungen b) [die sich hier mit a) deckt] und c) verglichen und das Verhältnis der Störungsmethoden 1 und 2 zum Zuordnungsschema 4 gezeigt werden. Ein zweites Beispiel wird sich nur auf die Auffassung c) beziehen und dort Störungsmethoden und Zuordnungsschema vergleichen.

Zwei Elektronen mit den Koordinaten x_1 und x_2 sollen sich auf einer geraden Linie bewegen können. Die potentielle Energie des Systems sei $U(x_1) + U(x_2) + \lambda V(|x_1 - x_2|)$. Dabei soll $U(x)$ den in Fig. 1 angegebenen Verlauf haben; beim Betrachten verschiedener Werte R des Abstandes der beiden Minima soll stets $U(x) = U(-x)$ bleiben. λV ist die Wechselwirkung zwischen den Elektronen; sie soll Abstoßung bedeuten und mit wachsendem $|x_1 - x_2|$ abnehmen; für $x_1 = x_2$ soll sie nicht un-

---

[1]) S. C. Wang, Phys. Rev. **31**, 579, 1928; V. Guillemin u. C. Zener, Proc. Amer. Acad. **15**, 314, 1929; C. Zener u. V. Guillemin, Phys. Rev. **34**, 999, 1929; E. Teller, ZS. f. Phys. **61**, 458, 1930; J. Podolanski, Ann. d. Phys. **10**, 695, 1931.

[2]) F. Hund, ZS. f. Phys. **40**, 742, 1927 und folgende Arbeiten (Grundsätzliches ebenda **52**, 601, 1928; ZS. f. Astrophys. **2**, 217, 1931); R. S. Mulliken, Phys. Rev. **32**, 186, 761, 1928; **33**, 730, 1929; G. Herzberg, ZS. f. Phys. **57**, 601, 1929.

endlich werden (oder wenigstens nicht so schlimm unendlich werden, daß sich die Elektronen nicht durchdringen können). Im Falle $\lambda = 0$ sind die Elektronen unabhängig, und das qualitative Verhalten der Terme und Eigenfunktionen ist leicht zu übersehen. Im Falle großer R sind die beiden Mulden fast unabhängig; wir haben Terme und Eigenfunktionen, die bedeuten, daß je ein Elektron in einer Mulde ist („Atomterme"), und solche, die bedeuten, daß beide Elektronen in der gleichen Mulde sind („Ionenterme"). Wir wollen der Einfachheit halber den Fall betrachten, daß für große R die erste Energiestufe über dem Grundzustand (Elektronen in verschiedenen Mulden) den Fall darstellt, wo beide Elektronen in der gleichen Mulde sind (bei hinreichend kleinem λ ist das der Fall).

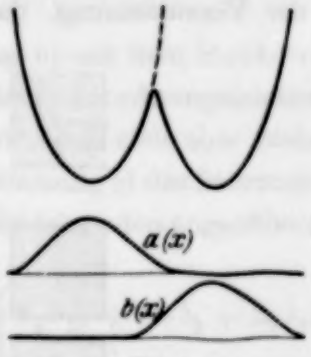


Fig. 1.

Im Sinne der Auffassungen a) und b) kann man auf die Terme, die in den Grundzustand der getrennten Mulden übergehen, das Heitler-Londonsche Störungsverfahren anwenden. Aus den Eigenfunktionen a und b einer einzigen Mulde (gestricheltes Potential in Fig. 1) bildet man die Linearkombinationen $a(x_1)\,b(x_2) \pm a(x_2)\,b(x_1)$; sie sind für große R Näherungen für die wirklichen Eigenfunktionen und gehen in die Integrale ein, die die erste Näherung der Energie ergeben. In unserem einfachen Falle gibt die Summe einen tieferen Eigenwert (als knotenlose Eigenfunktion) als die Differenz, d. h. das Austauschintegral hat das „normale" Vorzeichen; es ist negativ.

Für die Terme, die von den „Ionentermen" ausgehen, kommt das Austauschphänomen nicht in Betracht; die Terme lassen sich aber auch nach einem Heitler-Londonschen Störungsverfahren behandeln. Von den Eigenfunktionen $f(x_1\,x_2) \pm g(x_1\,x_2)$ gibt wieder die Summe den tieferen Eigenwert, verglichen mit der Differenz [negatives „Resonanzintegral"[1])]. Die rechte Seite der Fig. 2 gibt die Eigenfunktionen der einzelnen Mulden und die benutzten Linearkombinationen an. Die entstehenden Terme sind mit ${}^1\Sigma_g\ {}^3\Sigma_u\ {}^1\Sigma_u\ {}^1\Sigma_g$ bezeichnet; Σ soll nur andeuten, daß die Terme nicht entartet sind (wie die Σ-Terme in Molekeln); die Eigenfunktionen der g-Terme ändern sich nicht bei halber Drehung um den Mittelpunkt des Quadrats, die der u-Terme werden mit -1 multipliziert; die Singulett-

[1]) Es ist das Energieglied erster Ordnung:

$$W_1 = \frac{1}{2 \pm 2S} \int (Bf \pm A'g)(f \pm g)\, d\tau, \qquad S = \int fg\, d\tau,$$

wenn wir die potentielle Energie in der Form $A + B$ auf die Mulden verteilen.

terme sind symmetrisch zur Diagonale $x_1 = x_2$, die Tripletterme sind antisymmetrisch.

Wir überlegen uns jetzt, welche Änderung die Fortsetzung des Verfahrens (London-Eisenschitz) geben würde. Es wird die Änderung der Eigenfunktion berechnet; die geänderte Eigenfunktion wird nach den Eigenfunktionen der einzelnen Mulden entwickelt. Dabei treten, da die Störungsfunktion in den beiden Mulden und in x_1 und x_2 symmetrisch ist, nur solche Eigenfunktionen auf, die zu Termen „gleicher Rasse" gehören, also dieselben Indizes 1 oder 3 und g oder u haben. Wenn wir unter der Voraussetzung, daß andere Terme weit weg liegen, nur die in Fig. 2

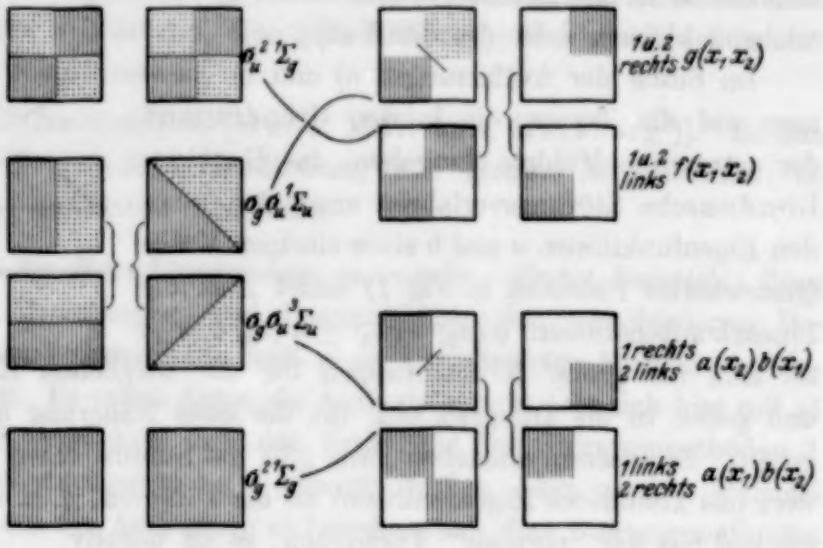


Fig. 2.

berücksichtigten in Betracht ziehen, so werden nur die Eigenfunktionen der beiden ${}^1\Sigma_g$-Terme beeinflußt. Für die Termwerte bedeutet das, daß sie auseinanderrücken. Der aus den „Ionentermen" entstehende ${}^1\Sigma_g$-Term wird unter dem Einfluß des aus den „Atomtermen" entstehenden ${}^1\Sigma_g$-Terms nach oben gedrückt, der zweitgenannte Term wird unter dem Einfluß des erstgenannten nach unten gedrückt.

Wenden wir uns jetzt zu der Auffassung c), die die Zustände der einzelnen Elektronen in den Vordergrund stellt, so haben wir für den Fall vereinigter Mulden (ganz niedrige Schwelle) unter Weglassung der Elektronenwechselwirkung die Terme mit den Elektronenquantenzahlen 00, 01, 10 und dann 11 oder 02 und 20. Auf der linken Seite von Fig. 2 sind die Eigenfunktionen von 00; 01, 10, 11 gezeichnet. Statt der Quantenzahlen 0 und 1 der einzelnen Elektronen kann man auch die Indizes g und u einführen, für die Terme also die Symbole σ_g^2, $\sigma_g\,\sigma_u$, $\sigma_u\,\sigma_g$, σ_u^2. Die Ent-

artung des $\sigma_g\sigma_u$-Terms wird bei Einführung der Elektronenwechselwirkung aufgehoben, er spaltet in einen $^3\Sigma_u$ und $^1\Sigma_u$, die Eigenfunktionen sind in Fig. 2 angegeben. Man sieht (durch Mittelung der Störungsfunktion) sofort, daß $^3\Sigma_u$ tiefer als $^1\Sigma_u$ zu liegen kommt. Ohne Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkung würden die vier Terme $\sigma_g^2\,{}^1\Sigma_g$, $\sigma_g\sigma_u\,{}^3\Sigma_u$, $\sigma_g\sigma_u\,{}^1\Sigma_u$ und $\sigma_u^2\,{}^1\Sigma_g$ für unendlich werdendes R in die jetzt zusammenfallenden „Atom"- und „Ionenterme" getrennter Mulden übergehen. Mit Berücksichtigung der Wechselwirkung sagen uns die Zuordnungsregeln, daß die ersten beiden zu dem Atomterm, die beiden anderen zum Ionenterm gehen (vgl. Fig. 2)[1]).

Für die beiden tieferen Terme geben Auffassung b) mit dem Heitler-London-Verfahren und Auffassung c) mit dem Zuordnungsschema qualitativ dasselbe Bild. Die Auffassungen unterscheiden sich aber nicht nur durch die Sprache. Wenden wir z. B. auf die Auffassung c) das Störungsverfahren an, so werden die Eigenfunktionen durch die folgenden angenähert. Wir schreiben statt $a\,(x_1)\ldots$ kurz $a_1\ldots$

$$(a_1+b_1)\,(a_2+b_2) = (a_1a_2+b_1b_2)+(a_1b_2+a_2b_1),$$
$$(a_1+b_1)\,(a_2-b_2)-(a_2+b_2)\,(a_1-b_1)=2\,(a_2b_1-a_1b_2).$$

Bei der Auffassung b) hatten wir für den zweiten Term die gleiche Funktion, für den ersten $a_1b_2+a_2b_1$. Die Auffassung b) macht für die „Bindung" verantwortlich, daß zwei Elektronen, die aus verschiedenen Mulden stammen, symmetrisch verknüpft werden. Die Auffassung c) sieht eine bestimmte Art der symmetrischen Verknüpfung als wesentlich an, nämlich daß die Elektronen in der Molekel dieselbe Eigenfunktion erhalten (in den gleichen Quantenzustand kommen).

Bei den beiden höheren Termen unseres Beispiels zeigt sich nun etwas Interessantes. *Das Zuordnungsschema gibt für nicht zu starke Trennung der Mulden eine andere Reihenfolge der Terme als das Heitler-London-Verfahren.* Trotzdem das Resonanzintegral des Ionenterms negativ ist, kommt der $^3\Sigma_u$-Term unter den $^1\Sigma_u$-Term zu liegen. Die Störungsrechnung kann, wie wir gesehen haben, in zweiter Näherung ein solches Verhalten geben. Den Linearkombinationen aus den unveränderten Eigenfunktionen sieht man noch nicht an, wie sie sich ändern. Erst in höherer Näherung zeigt sich, daß die obere $^1\Sigma_g$-Eigenfunktion zwei Knotenlinien erhält und die untere nicht.

Unsere Betrachtung zeigt uns, daß immer dann, wenn die Eigenfunktionen in der Molekel wesentlich von den Linearkombinationen der

[1]) Es ist in diesem einfachen Falle gleichgültig, ob man nur die Indizes von Σ als Rassenmerkmale ansieht oder auch (wegen des kleinen λ) die von σ.

Eigenfunktionen getrennter Atome abweichen, zu erwarten ist, daß die Termordnung der Methode der Austauschenergien geändert wird. Die Fortsetzung des Verfahrens (Methode 2) kann im Prinzip diese Änderung liefern. Sie tritt auf durch Störungsglieder, die Eigenschaften von Termen enthalten, die gleiche Rasse haben wie der betrachtete Term. *Gerade das gegenseitige Verhalten von Termen gleicher Rasse gibt aber das Zuordnungsschema* (Methode 4) *wieder*; allerdings nur qualitativ, indem es die Reihenfolge liefert. *Das Zuordnungsschema ergänzt also die Methode der Austausch- oder Resonanzenergien gerade da, wo sie eine Ergänzung braucht.*

Wir ändern jetzt unser Beispiel ein wenig ab, indem wir die Mulden etwas ungleich machen, und studieren daran einige andere Züge der verschiedenen Betrachtungsweise. Wenn wir im Sinne der Auffassung a) oder b) ein London-Heitlersches Störungsverfahren anwenden, so ändert sich für die Terme, die aus dem Atomzustand getrennter Mulden hervorgehen, nichts Wesentliches; das Austauschintegral wird auch hier negativ sein. Wenn wir im Sinne der Auffassung c) die Elektronen einzeln betrachten, so kann das erste Elektron der „Molekel" im Zustand $1\sigma, 2\sigma \ldots$ sein, bei Trennung in „Atome" kommt es in den Zustand $1s_A, 1s_B, 2s_A \ldots$, wo die Indizes die Atome bezeichnen:

$$\begin{array}{ll} 3\sigma & 2s_A \\ 2\sigma & 1s_B \\ 1\sigma & 1s_A \end{array}$$

Wir fügen jetzt zum „Rest" $1\sigma - 1s_A$ das zweite Elektron hinzu und berücksichtigen die Aufspaltung in Singulett- und Tripletterme. Wir erhalten unter der Annahme, daß Ionenterme hinreichend hoch liegen:

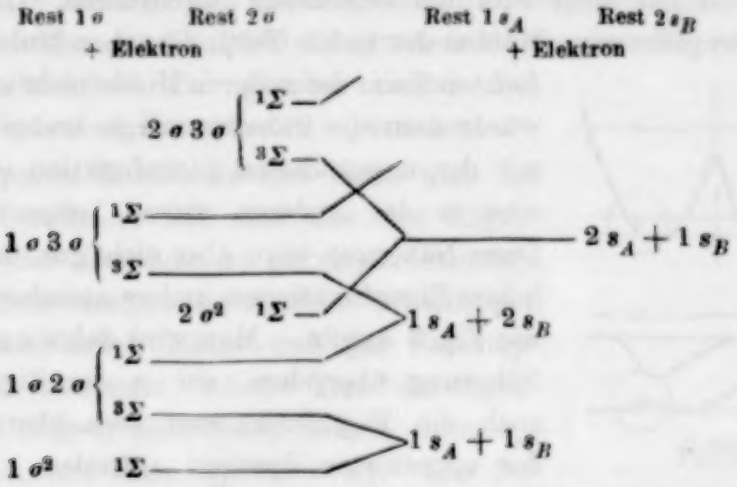
$$\begin{array}{lll} 1\sigma 3\sigma & \left\{\begin{array}{l} {}^1\Sigma \\ {}^3\Sigma \end{array}\right. & \\ & \left.\begin{array}{l} {}^1\Sigma \\ {}^3\Sigma \end{array}\right\rangle & 1s_A + 2s_B \\ 1\sigma 2\sigma & \left\{\begin{array}{l} {}^1\Sigma \\ {}^3\Sigma \end{array}\right. & \\ & \left.\begin{array}{l} {}^1\Sigma \end{array}\right\rangle & 1s_A + 1s_B \\ 1\sigma^2 & {}^1\Sigma & \end{array}$$

Fügen wir zum „Rest" $2\sigma - 1s_B$ das zweite Elektron hinzu, so erhalten wir

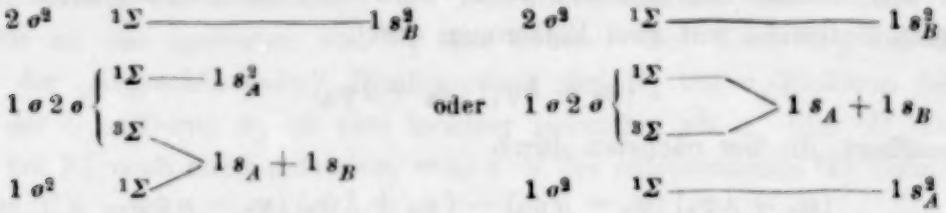
$$\begin{array}{lll} 2\sigma 3\sigma & \left\{\begin{array}{l} {}^1\Sigma \\ {}^3\Sigma \end{array}\right. & \\ & \left.\begin{array}{l} {}^3\Sigma \\ {}^1\Sigma \end{array}\right\rangle & 2s_A + 1s_B \\ 2\sigma^2 & {}^1\Sigma & \end{array}$$

$$2\sigma 1\sigma \left\{\begin{array}{l} {}^1\Sigma \\ {}^3\Sigma \end{array}\right\rangle 1s_A + 1s_B$$

Dabei ist natürlich bei $1s_A + 1s_B$ diese Vorstellung keine erlaubte Annäherung (d. h. die gestrichelten Verbindungen haben keine Bedeutung für die Molekelterme). Wir fassen die beiden Schemata zusammen:



Zum Vergleich geben wir noch die tiefsten Terme des Falles geringer Wechselwirkung der Elektronen und daher niedrig liegender Ionenterme:



Der letzte Fall ist natürlich von der Wirklichkeit der Molekeln weit entfernt (zu dem Fall der Ionenmolekeln NaCl ... lassen sich Beziehungen angeben). Auch bei ihm ist die Reihenfolge der Terme, die das Zuordnungsschema liefert, verschieden von der der London-Heitlerschen Rechnung. In dieser Störungsrechnung würde sich der Sachverhalt so ausdrücken: Das Austauschintegral für die aus $1s_A + 1s_B$ entstehenden Terme wird negativ, $^3\Sigma$ kommt dadurch tiefer als $^1\Sigma$. In nächster Näherung wird aber der $^1\Sigma$-Term unter dem Einfluß des nahen $^1\Sigma$-Terms aus $1s_A$ nach oben gedrängt.

Kehren wir zum normalen Fall hochgelegener Ionenterme zurück, so erscheint die Aufspaltung des Zustandes $1s_A + 1s_B$ getrennter Atome in Methode b) als Folge der Austauschenergien, im Zuordnungsschema jedoch als Unterschied der Bindung eines Elektrons in einer ein- und einer zweiquantigen Bahn. In der zweiten Bahn ist das Elektron ein „hochgerücktes" (promoded electron) im Sinne von Mulliken. Die Begründung der Bindung im Zustande $1\sigma^2\,{}^1\Sigma$ und der Nichtbindung im Zustand $1\sigma\,2\sigma\,{}^3\Sigma$

durch die Zustände der einzelnen Elektronen (Knotenzahl) erscheint plausibler als die durch die Austauschenergien.

Man kann die Auffassung c) statt qualitativ mit dem Zuordnungsschema auch mit einer Störungsbetrachtung durchführen. Da für ein Elektron bei getrennten Mulden der tiefste Term der einen Mulde mit dem tiefsten Term der anderen Mulde nicht entartet ist, würde man die Störungsenergie erster Näherung mit der ungeänderten Eigenfunktion ψ des einen oder φ des anderen dieser Terme berechnen. Diese Näherung wäre aber nicht gut, da die wirklichen Eigenfunktionen anders aussehen, etwa so, wie Fig. 3 angibt. Man wird daher zur nächsten Näherung übergehen, wo in der Eigenfunktion auch die Eigenfunktionen benachbarter Terme des ungestörten Systems auftreten. Wenn die Mulden nicht so sehr verschieden sind, werden die Eigenfunktionen dann durch $\psi + \lambda\varphi$ und $\psi - \mu\varphi$ ($\lambda, \mu > 0$) angenähert[1]). Im Falle, wo man von den Ionentermen absehen kann, wird also die Eigenfunktion des tiefsten Zustandes mit zwei Elektronen durch

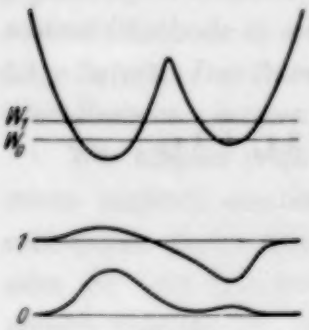


Fig. 3.

$$(\psi_1 + \lambda\varphi_1)(\psi_2 + \lambda\varphi_2)$$

angenähert, die des nächsten durch

$$(\psi_1 + \lambda\varphi_1)(\psi_2 - \mu\varphi_2) - (\psi_2 + \lambda\varphi_2)(\psi_1 - \mu\varphi_1).$$

Im Falle der „Bindung" kommen zwei Elektronen in den gleichen Zustand, und dieser Zustand hat eine Ladungsverteilung, die die beiden Mulden verbindet. Zur Kennzeichnung dieses Verhaltens kann man direkt das Lewissche Symbol $A : B$ verwenden. Im anderen Falle hat der Zustand des einen Elektrons eine Ladungsverteilung, die verbindet, im Zustand des anderen sind die Ladungen in den beiden Mulden durch einen Knoten getrennt (Symbol für das erste Elektron etwa $A \cdot B$, für das zweite A/B, zusammen etwa $\dot{A}\dot{B}$).

Verhältnis der Betrachtungsweisen zueinander. Zweites Beispiel: Die Abweichung des wirklichen Verhaltens der Terme einer Molekel von dem Ergebnis der einfachen Störungsrechnung mit Hilfe der Eigenfunktionen eines einzigen Zustandes getrennter Atome wollen wir noch an einem

[1]) Wir wählen im folgenden die Vorzeichen von ψ, φ usw. immer so, daß sie zwischen den Atomen gleich sind. $\psi - \mu\varphi$ bekommt also einen neuen Knoten zwischen den Atomen.

Beispiel der Auffassung c) allein studieren. Als Vorstufe zur Behandlung einer zweiatomigen Molekel betrachtet man gelegentlich ein System mit einem rotationssymmetrischen Kraftfeld (zwei Kerne und stetig verteilte negative Ladung) und einem sich darin bewegenden Elektron. Wir wollen annehmen, das Kraftfeld sei symmetrisch zu einer Ebene senkrecht zur Symmetrieachse (Fall gleicher Kerne) und nicht in elliptischen Koordinaten separierbar.

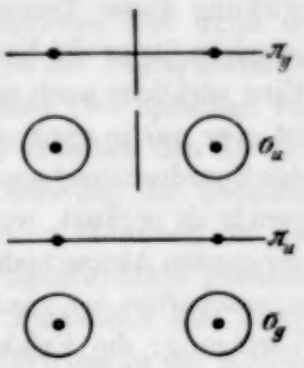


Fig. 4.

Für großen Zentrenabstand kann man die Terme so berechnen, daß man aus den Eigenfunktionen des Elektrons im kugelsymmetrischen Kraftfeld eines einzigen der Zentren die richtigen Linearkombinationen bildet und das Störungsverfahren 1. anwendet. An der Form der Eigenfunktionen (Fig. 4) sieht man, daß σ_g unter σ_u, π_u unter π_g und auch σ_g unter π_u. Das Zuordnungsschema[1]) dagegen zeigt, daß für kleinere Zentrenabstände π_u tiefer als σ_g kommen muß. Daß für die Abstände, die in den Molekeln wirklich vorkommen, die Reihenfolge des Zuordnungsschemas die richtige ist, dafür ist das Spektrum von N_2^+ eine Stütze. Der Term $^2\Sigma_g$, bei dem an der „abgeschlossenen" Konfiguration des N_2 ein σ_g-Elektron fehlt, ist der Grundterm, σ_g ist also lockerer gebunden als π_u (der $^2\Pi_u$-Term ist bei N_2^+ noch nicht gefunden, wohl aber der entsprechende $^2\Pi$-Term bei CO^+, CN usw.).

Daß die Fortsetzung des Näherungsverfahrens, das von den Zuständen bei getrennten Zentren ausgeht, eine solche Umstellung der Terme liefert, ist leicht einzusehen. Wenn die Terme $2s$ und $2p$ bei getrennten Zentren nicht weit auseinanderliegen (und das ist bei leichten Atomen der Fall), so werden in der zweiten Näherung der Energie die Glieder wesentlich werden, die zu diesen Termen gehören. Da nur Terme gleicher Rasse sich beeinflussen, werden $\sigma_g(2s)$ und $\sigma_g(2p)$ in der zweiten Näherung auseinandergedrängt, ebenso $\sigma_u(2s)$ und $\sigma_u(2p)$. Man erhält dieses Ergebnis auch dann, wenn man in erster Näherung $2s$ und $2p$ als miteinander entartet ansieht; dann bekommt man die Reihenfolge σ_g, π_u, σ_g für die Terme ohne Knoten in der Mittelebene und die gleiche Reihenfolge σ_u, π_g, σ_u für die Terme mit neuem Knoten. Daran ändert sich wenig, wenn man nachträglich durch eine kleine Störung die s, p-Entartung aufhebt, sobald nur die Annäherung der Zentren groß genug geworden ist.

---

[1]) F. Hund, ZS. f. Phys. **51**, 759, 1928; **63**, 719, 1930 (Fig. 1).

Merkmale der chemischen Bindung. Die Fragestellung der Chemie legt es nahe, bei der Betrachtung einer Molekel von den getrennten Atomen und den Eigenfunktionen ihres Zustandes auszugehen. Dies tut Auffassung a) direkt. In den Fällen, wo in der Nachbarschaft der Grundterme weitere Atomterme liegen — und das sind die wichtigen Fälle —, müßte sie die Einwirkung dieser Terme in der zweiten Näherung untersuchen. Es könnte ja schon für große Kernabstände die zweite Näherung die Terme umstellen. Eine wirkliche auch nur qualitative Durchführung dieser zweiten Näherung ist aber nur in ganz einfachen Fällen durchführbar. Auch die Betrachtung des Zuordnungsschemas, das, wie wir gesehen haben, die Störungsrechnung gerade da ergänzt, wo sie der Ergänzung bedarf, kann bei der Betrachtung der ganzen Atome nicht weiterführen. Es stehen nämlich nur die Symmetrieeigenschaften der ganzen Atome und die daraus folgenden der Molekel zur Verfügung; die Erfahrungen an den Molekelspektren zeigen jedoch, daß man nur dann eine brauchbare Beschreibung der Termstruktur erhält, wenn man auch die genähert erfüllten Symmetrieeigenschaften berücksichtigt, die der Beschreibung der Terme durch Quantenzahlen der einzelnen Elektronen entsprechen.

Aus diesen Gründen verlassen wir den Versuch, die chemische Bindung direkt durch die Wechselwirkung ganzer Atome in gegebenen Zuständen zu begreifen und gehen zu den anderen (b und c) der eingangs genannten Auffassungen über. Die Betrachtungsweise der Austauschglieder dürfte für größere Kernabstände der Wirklichkeit besser entsprechen; für geringe Kernabstände tut es wohl besser die Betrachtung der Zustände der einzelnen Elektronen; die Wechselwirkung mit den anderen Elektronen ist dabei etwa durch eine Abschirmung zu ersetzen. *Für die chemische Bindung ist nun gerade der Übergang wichtig zwischen einem Zustand, der durch die Zustände der einzelnen Elektronen in der Molekel beschreibbar ist, zu einem Zustand, der durch Elektronen in getrennten Atomen und ihre Austauschmöglichkeiten beschreibbar ist.* Man kann nun entweder sich mit Hilfe der Auffassung c) überzeugen, daß die Eigenfunktionen der Grundzustände in normalen Fällen sich doch nicht so sehr von denen unterscheiden, die man in der Auffassung b) erhält (in künstlich konstruierten Fällen kann es ganz anders sein, wie unser Beispiel zeigte; in angeregten Zuständen ist es oft anders), und dann nach Auffassung b) die Austauschglieder betrachten. *Oder man wende Auffassung c) an, betrachte nur einzelne Elektronen in festen Kraftfeldern und benutze für den Übergang zu getrennten Atomen das Zuordnungsschema.* Dieser Weg scheint uns für qualitative Betrachtung am zweckmäßigsten. Für quantitative Rechnungen

empfiehlt sich ein Variationsverfahren, das die Vorteile beider Auffassungen verbindet.

Bei dieser Auffassung wird die Bindungsenergie von Atomen genähert additiv zusammengesetzt aus den Beiträgen einzelner Elektronenpaare. Man erhält einen Beitrag zur Bindung, wenn zwei Elektronen, die aus verschiedenen Atomen stammen, in den gleichen Molekelzustand kommen und wenn die Eigenfunktion dieses Zustandes genähert durch Addition der Eigenfunktionen je eines Zustandes der getrennten Atome dargestellt wird (wir sprechen von „Addition", wenn die beiden Summanden im Gebiet zwischen den Atomen das gleiche Vorzeichen haben). Man erhält eine *Lockerung der Bindung*, wenn zwei Elektronen, die aus verschiedenen Atomen stammen, in den gleichen Molekelzustand kommen und wenn seine Eigenfunktion genähert durch die Differenz der Eigenfunktionen je eines Zustandes der Atome dargestellt wird. Fälle, in denen der Zustand des Elektrons in der Molekel wesentlich nur durch einen einzigen Atomzustand ausgedrückt wird, sind für die Bindung gleichgültig (soweit sie nicht durch Ladungen zu heteropolarer Bindung beitragen).

Damit sich die Darstellung von Eigenfunktionen der Elektronen der Molekel als genäherte Summe (mit Faktoren) von Eigenfunktionen der Elektronen in Atomen durchführen läßt, ist notwendig, daß die Terme der einzelnen Elektronen in den verschiedenen beteiligten Atomen nicht zu weit voneinander entfernt sind. Und zwar bedeutet dies nicht, daß die Ionisierungsarbeiten ungefähr gleich sind, sondern daß die Mittelwerte zwischen Atomterm und Ionenterm beiderseits ungefähr übereinstimmen. Dies ist nun in der Tat bei den Fällen erfüllt, die zu homöopolaren Molekeln führen. Auch die anderen Fälle lassen sich natürlich unter unseren Gesichtspunkten betrachten. Betrachten wir z. B. HF oder HCl, so liegt beim Halogen der Mittelwert zwischen Atom- und Ionenterm wesentlich tiefer als bei H. Die Elektroneneigenfunktionen im Grundzustand der Molekel enthalten auch hier wohl im wesentlichen die s-Funktion des H und die p-Funktionen des Halogens. Die p-Funktionen des Halogens werden aber stärker beteiligt sein. Dies ist eben der heteropolare Charakter der Molekel. Dabei ist es durchaus möglich, daß bei adiabatischem Auseinanderführen der Kurve das Zweizentrensystem in zwei neutrale Atome übergeht (hier ist auch kein Grund zu sehen, warum es das nicht täte).

Wir können also unsere Auffassung noch ergänzen und sagen: *Wenn an den Eigenfunktionen der Molekel, die zwei Elektronen aus verschiedenen Atomen enthalten, die eine der Elektroneneigenfunktionen der Atome wesent-*

lich stärker vertreten ist, als die andere, so bedingt das heteropolaren Charakter der Bindung.

Um auch die quantitative Seite dieser Auffassung zu beleuchten, erinnern wir an die Berechnung des Grundzustandes und des tiefen abstoßenden Zustandes von H_2^+ durch Pauling[1]). Aus den Eigenfunktionen ψ und φ des Elektrons im Grundzustand beim Kern a und beim Kern b werden die Kombinationen

$$\frac{1}{\sqrt{2 \pm 2S}}(\psi \pm \varphi); \quad S = \int \psi \varphi \, d\tau$$

gebildet. Wenn wir Abstände in Einheiten a des Bohrschen H-Radius, Energie in Einheiten $e^2/2a$ der Ionisierungsenergie des H-Atoms messen, wird die Ehergie in erster Näherung beim anziehenden Term

$$W = -1 + \frac{2}{\varrho} - \frac{2}{1+S} C - \frac{2}{1+S} R,$$

beim abstoßenden Term

$$W = -1 + \frac{2}{\varrho} - \frac{2}{1-S} C + \frac{2}{1-S} R.$$

Dabei ist -1 die Energie des H-Atoms; $2/\varrho$ ist die Abstoßung der Kerne; das Glied mit

$$C = \int \frac{1}{r_a} \varphi^2 \, d\tau$$

kommt von der Coulombschen Anziehung der Elektronenladung durch den fremden Kern, und das Glied mit

$$R = \int \frac{1}{r_a} \psi \varphi \, d\tau$$

ist „Resonanzglied". Die Rechnung ergibt für den anziehenden Zustand ein Minimum bei $\varrho = 2{,}5$ und eine Dissoziationsarbeit von 0,13. Burrau s Rechnung mit genauer Methode gab das Minimum bei $\varrho = 2{,}0$ und die Dissoziationsarbeit zu 0,20.

Gehen wir zum H_2 über, so haben wir bei jedem Schritt ein Elektron in dem Kraftfeld der Kerne, die durch Ausschmieren der Ladung des anderen Elektrons etwas abgeschirmt werden. Setzen wir in roher Annäherung das Potential

$$U = \gamma \left(\frac{e^2}{r_a} + \frac{e^2}{r_b} \right),$$

so erhalten wir für das erste Elektron mit der Eigenfunktion

$$\frac{1}{\sqrt{2+2S}}(\psi + \varphi)$$

die Energie (Einheiten: Bohrscher Radius a für Abstände und H-Energie $e^2/2a$ für Energien):

$$W = -1 + \frac{2}{\varrho} + \frac{1}{1+S}[2(1-\gamma) - 2\gamma C - (4\gamma - 2) R].$$

---

[1]) L. Pauling, Chem. Rev. **5**, 173, 1928. Die davon verschiedene Störungsrechnung von Morse u. Stueckelberg liefert ein weniger genaues Ergebnis.

Dabei ist -1 die Atomenergie, $2/\varrho$ die Kernabstoßung, das Glied mit $2(1-\gamma)$ die Lockerung durch Abschirmung der Kerne, das Glied mit $-2\gamma C$ die Anziehung des Elektrons durch den fremden Kern und das letzte Glied das Resonanzglied. Fügen wir das zweite Elektron im gleichen Zustand hinzu, so erhalten wir

$$W = -2 + \frac{2}{\varrho} + \frac{1}{1+S}[4(1-\gamma) - 4\gamma C - (8\gamma - 4)R];$$

fügen wir das zweite Elektron im höheren Zustand mit der Eigenfunktion

$$\frac{1}{\sqrt{2-2S}}(\psi - \varphi)$$

hinzu, so wird

$$W = -2 + \frac{2}{\varrho} + \left(\frac{1}{1+S} + \frac{1}{1-S}\right)[2(1-\gamma) - 2\gamma C] + \left(\frac{1}{1-S} - \frac{1}{1+S}\right)(4\gamma - 2)R,$$

d. h. die Resonanzglieder heben sich beinahe auf. Bei der numerischen Ausrechnung ist zu beachten, daß wir bei konstantem γ im Falle großer ϱ nicht den Übergang zu zwei Atomen mit je einem Elektron erhalten, sondern [Energie $-2 + 4(1-\gamma)$] einen Zustand zwischen dem Atom- und dem Ionenterm. Bestimmen wir γ aus Atomtermen so, daß die Abschirmung für ganz kleine ϱ ($\sim$ He) richtig wird, so wird etwa $\gamma = 0{,}7$; bestimmen wir es so, daß die Mitte zwischen Atom- und Ionenterm an die richtige Stelle kommt, so wird $\gamma = 0{,}88$. Der zweite Wert entspricht natürlich der Wirklichkeit besser als der erste. Die numerische Ausrechnung[1]) mit $\gamma = 0{,}88$ liefert eine Bindungsenergie, die etwas größer ist als die empirische; $\gamma = 0{,}85$ würde etwa den richtigen Wert liefern (Fig. 5).

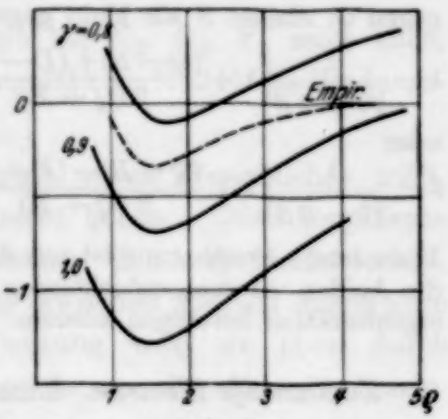


Fig. 5.

An unserer Auffassung ist neu, daß auch Eigenfunktionen von Elektronen in Molekeln mit ungleichen Kernen im wesentlichen durch zwei Eigenfunktionen von Elektronen in Atomen dargestellt werden sollen. Voraussetzung ist, daß die beiden Atomeigenfunktionen genähert entartet sind. Wir erläutern das an einer einfachen Rechnung:

Die Eigenfunktion ψ des Atoms a (potentielle Energie u) und die Eigenfunktion φ des Atoms b (potentielle Energie v) seien genähert entartet. Wir machen ein dem Heitler-Londonschen nachgebildetes Störungsverfahren für ein Elektron, das in nullter Näherung die Eigenfunktionen ψ und φ selbst enthält. Um die Energie erster Näherung zu erhalten, haben wir mit einer Eigenfunktion

$$\Phi = \Phi^{(0)} + \Phi^{(1)},$$

wo

$$\Phi^{(0)} = \lambda\psi + \mu\varphi$$

[1]) Die Berechnung ist wegen des Wegfalls der Integrale, in die der Abstand der beiden Elektronen eingeht, viel einfacher als beim Austauschverfahren.

ist, in die Schrödingersche Differentialgleichung einzugehen. Wir erhalten als Bedingungen für die Lösbarkeit der Gleichung für $\Phi^{(1)}$

$$W^{(1)} = -\frac{\lambda D + \mu Q}{\lambda + \mu S} = -\frac{\lambda R + \mu C}{\lambda S + \mu}, \tag{1}$$

wo $S = \int \psi \varphi d\tau$ ist, C und D „Coulombsche Glieder" sind:

$$-C = \int u \varphi^2 d\tau, \quad -D = \int v \psi^2 d\tau,$$

und Q und R „Resonanzglieder":

$$-Q = \int u \psi \varphi d\tau, \quad -R = \int v \psi \varphi d\tau.$$

Aus (1) und der Normierungsbedingung

$$\lambda^2 + \mu^2 + 2\lambda\mu S = 1$$

lassen sich λ und μ ausrechnen. Im Grenzfall $C = D$, $Q = R$ erhalten wir

$$\lambda = \quad \mu = \frac{1}{\sqrt{2+2S}},$$

oder

$$\lambda = -\mu = \frac{1}{\sqrt{2-2S}},$$

In den anderen Fällen sehen wir $C - D$ als klein gegen C, und $Q - R$ als klein gegen Q, ebenso S als klein gegen 1 an und erhalten:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2+2S}}\left[1 + \frac{(Q-R)+(D-C)}{2(Q+R)}\right], \quad \mu = \frac{1}{\sqrt{2+2S}}\left[1 - \frac{(Q-R)+(D-C)}{2(Q+R)}\right]$$

oder

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2-2S}}\left[1 + \frac{(Q-R)-(D-C)}{2(Q+R)}\right], \quad \mu = \frac{1}{\sqrt{2-2S}}\left[-1 + \frac{(Q-R)-(D-C)}{2(Q+R)}\right].$$

Diese letzte Annäherung ist nur dann nicht erlaubt, wenn $R = Q = 0$ ist, d. h. die beiden Atomeigenfunktionen sich gar nicht an einer einzigen Molekeleigenfunktion beteiligen können. Dann wird λ oder μ gleich Null.

Zweiatomige Elemente. Eine Form der Valenzbetätigung ist die Bildung von Molekeln von Elementen H_2, Li_2, N_2, O_2, F_2, Na_2 ... Die Merkmale solcher Bindung sind im Sinne der Auffassung c) schon von Herzberg und Lennard-Jones angegeben worden. Die Terme $1s$, $2s$ ... getrennter Atome spalten im Zweizentrensystem je in σ_g und σ_u auf, die Störungsrechnung erster Näherung gibt wenigstens für kleine n, daß σ_g tiefer als σ_u kommt. $2p$ spaltet in $\pi_u \sigma_g \pi_g \sigma_u$ auf, die Störungsrechnung erster Näherung gibt, daß π_u unter π_g, σ_g unter σ_u kommt. Dies allein würde uns noch nicht veranlassen, diese Reihenfolge auch für geringere Zentrenabstände, die der Molekel entsprechen, als gültig anzunehmen. Wir ergänzen also die Überlegung durch das Zuordnungsschema; dieses zeigt die gleiche Reihenfolge[1]). So kommen wir zu der Herzbergschen Formulierung:

[1]) F. Hund, ZS. f. Phys. **51**, 759, 1928; **63**, 719, 1930 (Fig. 1); vgl. auch G. Herzberg, Leipziger Vorträge 1931, S. 167.

$\sigma_g(s)$, $\pi_u(p)$, $\sigma_g(p)$ als bindende, $\sigma_u(s)$, $\pi_g(p)$, $\sigma_u(p)$ als lockernde Elektronen zu bezeichnen. Bindend sind die Elektronen, deren Eigenfunktion in der Mittelebene keine Knotenebene erhält, lockernd sind die, deren Eigenfunktion dort eine Knotenebene erhält. Wenn wir mit ψ und φ die Eigenfunktionen der Atomterme bezeichnen und das Vorzeichen so wählen, daß φ und ψ in der Mitte zwischen den Kernen gleiches Zeichen haben, so sind in der Molekel die Elektronen bindend, deren Eigenfunktion durch $\psi + \varphi$ angenähert werden kann; lockernd sind die, deren Eigenfunktion durch $\psi - \varphi$ angenähert werden kann.

Bei der Bildung einer zweiatomigen Molekel mit gleichen Kernen werden zunächst die Zustände besetzt, in denen die Elektronen bindend sind. *Als Valenzzahl eines Atoms kann man die Differenz der Zahl der bindenden minus der Zahl der lockernden Elektronen definieren* (Herzberg), *diese Zahl ist in unserem einfachen Fall gleich der kleineren der beiden Zahlen: Zahl der äußeren Elektronen, Zahl der an einer abgeschlossenen Skale fehlenden Elektronen.* Das O-Atom hat z. B. die Valenzzahl 2.

Eine Betrachtung der Bindungsenergie bei N_2, O_2, F_2 zeigt auch, daß die Zahl der betätigten Valenzen auch ungefähr ein Maß für die Bindungsenergie ist.

Daß unsere rohe Abzählung tatsächlich etwas Wesentliches trifft, liegt mit daran, daß Edelgase keine Affinität haben. Diese empirische Tatsache muß jede Deutung der chemischen Bindung hineinstecken, wenn sie nicht die Coulombschen Kräfte zwischen Atomen ausrechnen will. In der Heitler-Londonschen Deutung wird sie eben durch Vernachlässigung der Coulombschen Anteile an der Energie hineingesteckt.

Zu der bisherigen Auffassung wird man geführt, wenn man die Terme $2s$, $2p$, $3s$, $3p$ als ungefähr gleichmäßig verteilt ansieht. Tatsächlich liegen aber $2s$ und $2p$ nahe beieinander, ebenso $3s$ und $3p$. An dieser Stelle bedeutet daher das eben Gesagte eine starke Schematisierung. Wenn wir den Abstand der Atomterme $2s$ und $2p$ (oder $3s$ und $3p$) als klein ansehen, so haben wir im Zweizentrensystem für nicht zu großen Abstand als tiefere von diesen ausgehende Terme die drei (mit Berücksichtigung der λ-Entartung vier) Terme σ_g, π_u, σ_g ohne Knoten in der Mittelebene, und als höhere die Terme σ_u, π_g, σ_u mit Knoten in der Mittelebene. Im Zuordnungsschema haben wir nur die Überschneidung von $\sigma_u(2s)$ mit $\pi_u, \sigma_g(2p)$ weiter nach rechts zu verlegen (wenn wir nicht gleich $2s$ und $2p$ als miteinander entartet ansehen wollen).

Für die zweiatomigen Elemente hat das noch keine praktische Bedeutung, da in der Reihe B_2 C_2 N_2 O_2 F_2 nur die drei letzten als chemische Molekeln bekannt sind und für sie beide Betrachtungen dasselbe liefern.

Bindung zwischen ungleichen Atomen. Um die Bindung zwischen ungleichen Atomen durch Betrachtung der Zustände der einzelnen Elektronen in einfacher Weise verstehen zu können, ist notwendig, daß die Eigenfunktionen der äußeren Elektronen in den verschiedenen Atomen genähert miteinander entartet sind. Wir zeigen die Durchführbarkeit der Überlegung zuerst an einigen einfachen Beispielen.

Zwei Atome mit s-Elektronen. Die beiden Atome sollen, abgesehen von abgeschlossenen Schalen, je ein oder zwei s-Elektronen haben. In der Molekel stehen für diese zwei bis vier Elektronen Zustände zur Verfügung, deren Eigenfunktionen durch $\psi + \lambda\varphi$ und $\psi - \mu\varphi$ angenähert werden können, wo ψ und φ die Eigenfunktionen in den getrennten Atomen sind und λ und μ positive Zahlen von der Größenordnung 1 sind; $\psi + \lambda\varphi$ hat die tiefere Energie. Bringt jedes Atom nur ein Elektron mit, so können beide Elektronen in diesem Zustand untergebracht werden. Er bedeutet Bindung, wir können ihn etwa $A : B$ schreiben. Ein drittes und viertes Elektron kann nur in dem lockernden Zustand $\psi - \mu\varphi$ untergebracht werden ($\dot{A}/\dot{B}$); wenn jedes Atom zwei Elektronen mitbringt, so wirken Bindung und Lockerung einander entgegen. Quantitative Rechnungen (vgl. H_2^+ und H_2) zeigen, daß die entsprechenden Resonanzglieder einander ungefähr aufheben und auch die Coulombschen Anziehungen durch die Kernabstoßung ausgeglichen werden (der Strich in $\dot{A}/\dot{B}$ kompensiert also die Verbindung in $A : B$, so daß wir für das ganze Gebilde $\ddot{A}\ddot{B}$ schreiben können):

Eine Bindung $s^2 - s^2$ oder $s^2 = s^2$ ($A :: B$) gibt es hiernach nicht. Dies Ergebnis kann etwas verändert werden, wenn höhere benachbarte Terme (etwa p-Terme) mit von Einfluß sind. Diese können den Term $\psi - \lambda\varphi$ nach unten drücken (vgl. unser zweites Beispiel oben) und die Eigenfunktion verändern.

Drei Atome mit s-Elektronen außerhalb der abgeschlossenen Schalen. Für die Elektronen der Molekel steht ein Zustand zur Verfügung, der außer den vorhandenen Knoten in der Nähe der Kerne keine neuen hat und etwa durch $\psi + \lambda\varphi + \mu\chi$ angenähert werden kann; in ihm lassen sich zwei Elektronen unterbringen. Weitere Elektronen kommen in Zustände mit neuen Knoten, in der Näherung für die Eigenfunktion tritt eine der Funktionen ψ, φ, χ negativ auf. Das heißt, bei einem der drei Atome wird die

Bindung wieder kompensiert; es entsteht, wenn jedes der drei Atome ein Elektron mitbringt, ein Gebilde $A : B\,\dot{C}$, d. h. eine zweiatomige Molekel und ein überzähliges Atom.

Dies ist die *Beschreibung des Absättigungsphänomens*, das vom Standpunkt b) der Austauschkräfte London[1]) beschrieben hat.

Es folgt leicht, daß auch Bindungen $s - s^2 - s$ ($A : B : C$ mit s-Elektronen) nicht vorkommen. Durch Berücksichtigung höherer benachbarter Terme (etwa p-Terme) kann der in erster Näherung lockernde Molekelterm nach unten gedrückt werden. So sind wohl Bildungen wie HgH_2 usw. zu verstehen. Auch in der Auffassung mit den Austauschkräften muß man die Tatsache, daß Erdalkalien, Zn, Cd, Hg trotz des $s^2\,{}^1S$-Grundzustandes sich eben nicht wie Edelgase verhalten, durch Heranziehung des höheren Terms $s\,p\,{}^3P$ [Auffassung a)] oder der beiden Terme $sp\,{}^{31}P$ [Auffassung b)] erklären. In der strengen Auffassung [Herzberg-Heitler bei C[2])] wird aber angenommen, daß wirklich ein Atom im Zustand sp die Bindung eingeht, während bei unserer Auffassung der benachbarte sp-Term dem s^2-Term etwas von seinen Eigenschaften mitgibt und ihn damit zur Bindung befähigt (genau so ist doch der Verlauf der Störungsrechnung).

$p - s$-Bindung. Bezeichnen wir von den drei Eigenfunktionen[3]) des p-Zustandes des Atoms die mit ψ, die ihre Knotenebene senkrecht zur Verbindung zum anderen Atom hat, die anderen beiden (wir brauchen sie nicht zu unterscheiden) mit χ, und die s-Funktionen des anderen Atoms mit φ, so stehen in der Molekel tiefe Terme zur Verfügung, deren Eigenfunktionen durch $\psi + \lambda\varphi$, χ, $\psi - \mu\varphi$ angenähert werden können. Wesentlich ist, daß zum Teil χ des p-Terms der s-Term keinen Beitrag liefern kann. Der Zustand der zwei Elektronen in der Molekel kann, wenn beide nach $\psi + \lambda\varphi$ kommen (und das ist der tiefste Term), mit $A : B$ bezeichnet werden, wenn beide nach $\psi - \mu\varphi$ kommen, mit $\dot{A}/\dot{B}$, wenn beide nach χ kommen, mit $\ddot{A}\;B$ usw. Man sieht das Zustandekommen von $p - s$ oder $A : B$, die Unmöglichkeit von $p^2 - s^2$ ($\dot{A} : \dot{B}$) oder $p^2 = s^2$ ($A :: B$).

$p - p$-Bindung. Hier können auch die χ-Anteile der p-Terme Bindung oder Lockerung geben. Wenn jedes Atom ein p-Elektron mitbringt, so entsteht $p - p$ ($A : B$), wenn ein Atom ein, das andere zwei Elektronen mitbringt, entsteht $p^2 - p$ ($\dot{A} : B$) usw. Die stärkste Bindung, die auftreten kann, ist $p^3 \equiv p^3$ ($A ::: B$) wie bei N_2. Weitere p-Elektronen lockern sicher.

---

[1]) F. London, Sommerfeld-Festschrift S. 104, 1928.
[2]) W. Heitler u. G. Herzberg, ZS. f. Phys. **53**, 52, 1929.
[3]) Wir schreiben sie in der Form: $xf(r)$, $yf(r)$, $zf(r)$.

Die Verhältnisse bei der Bindung der CO-Molekel haben wir folgendermaßen zu beschreiben: Wir haben p^2 und p^4. In der Molekel haben wir die Zustände

$$\lambda_1 \psi_A + \mu_1 \psi_B,$$
$$\lambda_2 \chi_A + \mu_2 \chi_B \text{ (doppelt)},$$
$$\lambda_3 \psi_A - \mu_3 \psi_B,$$
$$\lambda_4 \chi_A - \mu_4 \chi_B \text{ (doppelt)};$$

die drei ersten (der π-Zustand zählt doppelt) verbinden die Eigenfunktionen der Atome; sie können gerade die sechs betrachteten Elektronen aufnehmen. Von diesen sechs stammen zwei aus dem C und vier aus dem O; der übliche Sprachgebrauch spricht hier auch von einer Doppelbindung (C=O). Daß wir hier sechs Elektronen in Zuständen haben, deren Eigenfunktionen die beiden Atome verbinden, findet seinen Ausdruck in der Bindungsenergie, die fast so groß ist wie bei N_2.

$s - p^2 - s$-Bindung. Die Betrachtung dieses Falles führt uns zu einer Deutung der „gewinkelten Valenz", die der Slater-Paulingschen ähnlich, aber wohl durchsichtiger ist[1]). Wir denken uns drei Atome, zwei (A, C) mit je einem s-Elektron als äußerem Elektron, das dritte (B) mit zwei p-Elektronen; die Ionisierungsarbeiten der drei Atome seien nicht zu verschieden. Die Eigenfunktionen, die für die vier äußeren Elektronen in der Molekel zur Verfügung stehen, betrachten wir zunächst für den Fall, daß die drei Atome in der Reihenfolge $A\,B\,C$ auf einer Geraden

---

[1]) Weder Slater noch Pauling gaben eine ausreichende Begründung. Für sie gibt es zwei Möglichkeiten: Entweder man mache [Auffassung b)] eine Störungsrechnung, ausgehend von den drei Atomen mit den Elektronen p^2, s, s. Wie mir Herr Wigner mitteilte, liefert eine solche Rechnung unter bestimmten Annahmen über die darin auftretenden Austauschintegrale das Ergebnis, daß die Gleichgewichtsform gewinkelt ist. Oder man betrachte wie hier die Eigenfunktionen der vier Elektronen in der Molekel [Methode c)]. [Methode a), ausgehend von bestimmten Zuständen (^3S, ^2S und Grundzustand $p^2\,{}^3P$) führt sicher nicht zum Ziel, da ^3P rotationssymmetrisch ist.]

Das Ergebnis, das wir hier erhalten, ist übrigens nicht genau das Slater-Paulingsche. Dort tritt die Winkelung unabhängig von einer s- oder p-Valenz des Partners ein; hier nur bei s-Valenzen. Es liegt das daran, daß Slater und Pauling die stärkere oder geringere Überlappung der Atomeigenfunktionen als wesentlich ansehen, während hier die Möglichkeit der Beteiligung der Atomeigenfunktionen an einer Molekeleigenfunktion das Wesentliche ist. Es kann sein, daß zwischen einer $p \overset{\sigma^2}{\text{---}} p$- und einer $p \overset{\pi^2}{\text{---}} p$-Bindung ein quantitativer Unterschied ist, der das Ergebnis in Richtung auf das Slater-Paulingsche abändern könnte.

Natürlich ist es nicht sicher, ob das hier behandelte Verhalten der Eigenfunktionen wirklich die wesentliche Ursache etwa des Winkels im H_2O ist, da ja auch vom Standpunkt der Ionenbindung eine Erklärung (Hund) möglich ist.

liegen. Die Eigenfunktion des s-Elektrons im abgetrennten Atom A sei φ, in C sei sie ω; die Eigenfunktion des p-Elektrons in B, die ihren Knoten senkrecht zur Geraden ABC hat, sei ψ, die anderen beiden p-Funktionen seien (wie oben bei $p - s$) χ. Nehmen wir an, daß andere Atomeigenfunktionen an den Molekeleigenfunktionen nicht wesentlich beteiligt sind, so erhalten wir vier Molekeleigenfunktionen:

$$\lambda_1 \varphi + \mu_1 \psi + \nu_1 \omega,$$
$$\lambda_2 \varphi + \mu_2 \psi + \nu_2 \omega,$$
$$\lambda_3 \varphi + \mu_3 \psi + \nu_3 \omega,$$
$$\chi;$$

die Koeffizienten der ersten drei lassen sich aus zwei in λ, μ, ν homogenen kubischen Gleichungen bestimmen. Zum tiefsten Zustand gehört eine der Funktionen $\lambda\varphi + \mu\psi + \nu\omega$, die außer den in φ, ψ, ω schon vorhandenen Knoten keine neuen hat; auf ihm können zwei der vier Elektronen untergebracht werden. Die dadurch besorgte Bindung kann etwa mit $A \cdot B \cdot C$ bezeichnet werden. Von den übrigen Zuständen hat χ (Bezeichnung etwa $A\ddot{B}C$) keine Bindungseigenschaften. Die beiden anderen Zustände $\lambda\varphi + \mu\psi + \nu\omega$ müssen neue Knoten haben ($A : B|C$ oder $\dot{A}B\dot{C}$). *Eine Bindung, die durch $A : B : C$ bezeichnet werden könnte, ist also unmöglich.*

Wesentlich ist hier, daß die p-Entartung, d. h. die Existenz mehrerer p-Eigenfunktionen, nicht für die Bindung nutzbar gemacht werden kann. Die χ-Funktionen sind aus Symmetriegründen von der Bindung ausgeschlossen. Der Fall unterscheidet sich also nicht von der Anordnung s, s^2, s auf einer Geraden, wo es auch keine Bindung $s - s^2 - s$ gibt. Die p-Entartung kann sofort zu zwei Bindungen nutzbar gemacht werden, wenn die drei Atome nicht mehr in einer Geraden liegen, oder wenn mindestens eines der anderen Atome ein p-Elektron hat.

Wir erläutern unsere Auffassung durch eine kleine Rechnung. Dabei beschränken wir uns auf den Fall, daß die beiden Atome mit s-Valenzen gleich sind und s- und p-Terme wieder genähert entartet sind. Für die vier Elektronen gibt es dann in der Molekel mit beliebigem Winkel ABC die zwei Zustände

$$\varkappa\psi + \lambda(\varphi + \omega),$$
$$\mu\chi + \nu(\varphi - \omega),$$

wo ψ einen Knoten senkrecht zur Symmetrieebene von ABC hat und χ in der Symmetrieebene. φ und ω sind die Eigenfunktionen der s-Terme. Die potentielle Energie für ψ und χ sei v, für φ und ω sei sie u bzw. w. Die Störungsrechnung liefert

$$W^{(1)} = -2D - \frac{2\varkappa C + 2\lambda R}{\varkappa + 2\lambda S} = -2D - \frac{\varkappa Q + \lambda B}{\varkappa S + \lambda}.$$

Dabei ist $S = \int \psi \varphi \, d\tau$; die „Coulombschen Glieder" sind $B = -\int v \varphi^2 \, d\tau$, $C = -\int u \psi^2 \, d\tau$ und $D = -\int u \chi^2 \, d\tau$; die „Resonanzglieder" sind $Q = -\int u \psi \varphi \, d\tau$ und $R = -\int v \psi \varphi \, d\tau$. Die Glieder, in denen die beiden s-Atome vorkommen, haben wir vernachlässigt. Im Grenzfall der gestreckten Molekel erhalten wir $\lambda = 0$ und

$$W^{(0)} = -2D - 2C.$$

Das Koeffizientenverhältnis

$$\frac{\lambda}{\varkappa} = \frac{1}{4R}\left[B - 2C \pm \sqrt{(B-2C)^2 + 8QR}\right]$$

geht für $\gamma = \pi/2$ in Null oder ∞ über, je nach dem Vorzeichen der Wurzel. $\lambda/\chi = 0$ bedeutet die Eigenfunktion ψ im gestreckten Modell. Damit ihre Energie tiefer liegt als die von $\varphi + \omega$, und das wollen wir hier annehmen, muß $B - 2C$ für $\gamma = \pi/2$ negativ sein. Dann erhalten wir mit

$$C = C_0 + C_1 \cos^2 \gamma,$$
$$Q = Q_0 \cos \gamma,$$
$$R = R_0 \cos \gamma,$$

wenn wir die Kernabstoßung $\frac{1}{\varrho \sin \gamma}$ hinzufügen:

$$E = E\left(\frac{\pi}{2}\right) - \frac{2 Q_0 R_0}{2 C_0 - B} \cos^2 \gamma + \frac{1}{2\varrho} \cos^2 \gamma.$$

Das Modell hat also eine gewinkelte Gleichgewichtslage, wenn die Resonanzglieder groß genug sind, verglichen mit den Coulombschen Gliedern.

Beim H_2O liegt der Fall ein wenig anders, indem das O Atom zwei „Lücken" hat. Das ändert an der Überlegung aber nichts Wesentliches.

p^3- und drei s-Valenzen. An sich lassen sich drei Molekelzustände bilden, an denen eine p- und eine s-Eigenfunktion beteiligt ist und die keine neuhinzukommende Knoten hat. Aber das geht nur, wenn wirklich alle drei unabhängigen p-Eigenfunktionen benutzt werden. Wenn die vier betrachteten Atome in einer Ebene liegen, so ist aber eine der p-Eigenfunktionen aus Symmetriegründen ausgeschlossen. Wenn unter den Partnern der p^3-Valenz auch p-Valenzen sind, so ist auch bei ebener Anordnung Absättigung möglich.

Valenzen bei genäherter s-p-Entartung. Wir haben bisher an den Eigenfunktionen der Elektronen in der Molekel im wesentlichen höchstens eine Eigenfunktion pro Atom beteiligt. Das ist nur dann eine brauchbare Annäherung, wenn die Elektronenzustände im Atom nicht zu dicht liegen. Die Nachbarschaft von s- und p-Zuständen wird also hier Abänderungen bringen, besonders in den Fällen starker Bindung (denn es kommt natürlich auf das Verhältnis Bindungsenergie zu sp-Abstand an). In diesen Fällen, deren einfachsten wir oben als zweites Beispiel zur Erläuterung des Verhältnisses der verschiedenen Betrachtungsweisen behandelt haben, können

wir entweder den Einfluß der Nachbarterme als Störung in zweiter Näherung einführen oder die benachbarten Terme als genähert miteinander entartet ansehen. Im ersten Falle drücken die Nachbarterme gewisse Molekelterme der ersten Näherung herunter oder herauf, können also Bindungen verfestigen oder lockern (vgl. unsere Beschreibung der $s - s^2 - s$-Bindung). Im zweiten Falle spricht man besser nicht mehr von s- und p-Eigenfunktionen, sondern man hat genähert einen vierfachen Term, dessen Eigenfunktionen vier unabhängige Linearkombinationen der s- und p-Eigenfunktionen sind[1]); wir wollen von einem q-Term und q-Eigenfunktionen sprechen. Die Konfiguration q^2 (s^2 mit benachbartem p-Term) kann dann zwei Valenzen absättigen, hierher gehören BeH_2, HgH_2. Von diesem Standpunkt aus erscheinen diese als *echte Valenzbindungen*[2]). Wenn man hier in erster Näherung s-Elektronen betrachtet und in zweiter Näherung die Störung durch den p-Term, so müßte man sie wohl Polarisationsbindungen nennen. Die Konfiguration q^3 (etwa $s\,^2p$) kann drei Valenzen absättigen. Die Konfiguration q^4 ($s\,^2p^2$) kann vier Valenzen absättigen. Dies scheint die *angemessene Auffassung der C-Valenz* zu sein. Sie hat mit der Heitler-Herzbergschen Auffassung[3]) gemeinsam, daß es wesentlich ist, daß die Energien der s- und p-Zustände nicht sehr verschieden sind. Während aber dort die C-Bindungen aus dem $sp^3\,{}^5S$-Term zustandekommend erklärt werden, ist hier die 4-Valenz eine Eigenschaft der ganzen Termgruppe s^2p^2, sp^3, p^4, hier kurz q^4 genannt. Der Grundzustand der Molekel kann dabei durchaus in den tiefsten Zustand der Atome dissoziieren (C im $s^2p^2\,{}^3P$-Zustand)[4]). Überlegungen, die denen analog sind, die wir oben bei der p^2- und p^3-Valenz angestellt haben, führen zu dem Ergebnis, daß die Konfiguration q^4 vier Atome mit s-Valenzen nur binden kann, wenn sie nicht mit dem q^4-Atom in einer Ebene liegen.

Einteilung der Valenzen, Einteilung der Bindungen. (Gewinkelte Valenzen, Drehbarkeit der Bindungen). In jeder Auffassung der chemischen Bindung wird die Neigung eines Atoms, Bindungen einzugehen auf seine äußeren Elektronen zurückgeführt. In den Auffassungen (b und c), die die Atomeigenschaften durch die Eigenfunktionen der einzelnen Elektronen ausdrücken, lassen sich die *Valenzen* (die Inbegriffe der Atomeigenschaften,

[1]) Etwa die vier, die Pauling (l. c.) für die Erklärung der Tetraederstruktur der C-Valenz betrachtet.

[2]) Ebenso die durch ihr Bandenspektrum bekannten Molekeln BeH, MgH usw. Vgl. H. Sponer, Leipziger Vorträge 1931, S. 107, besonders S. 126.

[3]) W. Heitler u. G. Herzberg, l. c.

[4]) Die Folgerungen, die Heitler und Herzberg im einzelnen aus dem Verhalten von N_2^+, CN usw. zogen, sind nicht mehr alle stichhaltig.

die für die Bindung wichtig sind) einteilen wie die Anzahlen und die Zustände der äußeren Elektronen. Wenn man annimmt, daß an den Eigenfunktionen der Elektronen in der Molekel höchstens eine Eigenfunktion der Elektronen von jedem Atom beteiligt ist, so haben wir s-, p-, p^2- und p^3-*Valenzen*. Die Gruppierung p^4 gibt (entsprechend den Lücken in der abgeschlossenen Schale) eine p^2-Valenz, p^5 eine p-Valenz. Wenn man den Unterschied der s- und p-Terme gleicher Hauptquantenzahl als gering ansieht, verglichen mit den Termänderungen beim Zusammenführen der Atome, so kann man statt der vier Eigenfunktionen für s und p auch vier andere orthogonale Linearkombinationen einführen. Es hat dann keinen Sinn, s und p zu unterscheiden; wir wollen von einem q-Term oder von q-Elektronen sprechen; acht q-Elektronen bilden eine abgeschlossene Schale. In diesem Falle gibt es q-, q^2-, q^3- und q^4-Valenzen. Ansätze zu einer Einteilung der Valenzen sehen wir in Slaters und Paulings Betrachtung der gerichteten Valenzen.

Unsere Auffassung von der chemischen Bindung führt auch zu einer Einteilung der *Bindungen*. Da bei einer Bindung ein oder mehrere Paare von Elektronen die gleiche Eigenfunktion bekommen, kann man die Bindungen einteilen nach ihrer Symmetrie zum Kerngerüst. Wenn wir außerdem annehmen, daß an der Eigenfunktion eines solchen Elektronenpaares wesentlich nur Eigenfunktionen zweier Atome beteiligt sind, so gibt es eine genähert erfüllte Symmetrie in bezug auf die Verbindungslinie dieser beiden Atome. Wenn wieder aus jedem Atom höchstens eine Eigenfunktion beteiligt ist, so haben wir σ^2-, π^2-, π^4-, $\sigma^2\pi^2$- *und* $\sigma^2\pi^4$-*Bindungen*. Die Konfiguration $\sigma^2\,\pi^4\,\pi^2$ des O_2 zählen wir entsprechend den Lücken in der aus abgeschlossenen p^6-Schalen entstehenden Konfiguration $\sigma^2\,\pi^4\,\sigma^2\,\pi^4$ als eine $\sigma^2\,\pi^2$-Bindung. Die (wahrscheinliche) Konfiguration $\sigma^2\,\pi^4\,\pi^4$ des F_2 zählen wir als σ^2-Bindung. Wenn wir wieder s- und p-Eigenfunktionen als genähert entartet ansehen (also von q-Elektronen sprechen), so gibt es σ^2-, π^2-, $\sigma^2\,\sigma^2$-, $\sigma^2\pi^2$-, π^4-, $\sigma^2\,\sigma^2\,\pi^2$-, $\sigma^2\,\pi^4$- *und* $\sigma^2\,\sigma^2\,\pi^4$-*Bindungen*. Wenn wir außerdem beachten, daß die Molekel ja im allgemeinen nicht rotationssymmetrisch um die Achse der betrachteten Bindung ist, daß also der π-Zustand in zwei aufspalten kann, so müssen wir statt π^2 unter Umständen genauer π_+^2 oder π_-^2 oder ähnliches schreiben, statt π^4 dann $\pi_+^2\,\pi_-^2$. Ansätze zu einer Einteilung der Bindungen sehen wir in Hückels Betrachtung der C—C-Doppelbindung[1]) (die eine $\sigma^2\,\pi^2$-Bindung ist).

Die charakteristischen Eigenschaften der einzelnen Valenzarten sind nach dem Voraufgegangenen leicht anzugeben. Die s- und p-Valenzen

[1]) E. Hückel, ZS. f. Phys. **60**, 423, 1930.

können nur ein Atom binden. Die p^2-Valenz kann zwei Atome binden. Sie kann durch zwei Atome mit s-Valenzen nur abgesättigt werden, wenn die drei Atome nicht in einer geraden Linie liegen. Oder (was dasselbe ist): Die p^2-Valenz kann die Valenzen zweier in gleicher Geraden liegenden Atome nur dann absättigen, wenn mindestens eine π^2-Bindung von ihr ausgeht; dann muß aber eines der beiden Atome eine p-Valenz haben. Die p^3-Valenz kann drei Atome binden. Sie kann durch drei s-Valenzen nur abgesättigt werden, wenn die drei Atome mit dem Träger der p^3-Valenz nicht in einer Ebene liegen. Die q^2-Valenz unterscheidet sich von der p^2-Valenz dadurch, daß sie auch zwei s-Valenzen absättigen kann, wenn die drei Atome in einer Geraden liegen. Entsprechend kann die q^3-Valenz drei s-Valenzen absättigen, auch wenn die vier Atome in einer Ebene liegen. Eine q^4-Valenz kann vier s-Valenzen nur dann absättigen, wenn die fünf Atome nicht in einer Ebene liegen.

Unter den betrachteten Fällen sind einige „gewinkelte Valenzen". Das Gewinkeltsein ist dabei eine innere Eigenschaft der Valenz (im Gegensatz zur Deutung im Ionenmodell durch die Polarisierbarkeit). Es ist aber zu bemerken, daß die Eigenschaft „gerichtet" oder „gewinkelt" zu sein, nur auftritt, wenn s-Valenzen abgesättigt werden.

Die charakteristischen Eigenschaften der Bindungen sind auch leicht anzugeben. Die σ^2-Bindung hat kein ausgezeichnetes Azimut, man kann den einen der aneinander gebundenen Molekülteile um die Richtung der Bindung drehen, ohne daß Symmetrieeigenschaften der Bindung sich ändern. Daraus allein folgt noch nicht die „freie Drehbarkeit", sondern dafür ist noch notwendig, daß auch die Coulombschen Kräfte der Kerne und Elektronenverteilung durch die Verdrehung nicht wesentlich geändert werden. Da das der Fall zu sein scheint, können wir die σ^2-Bindung als „drehbare" Bindung bezeichnen. Bei der π^2-Bindung ist wichtig, ob die beiden möglichen π-Zustände miteinander entartet sind oder nicht. Bei Rotationssymmetrie der Molekel um die Achse der betrachteten Bindung (O_2) haben wir Entartung; ebenso, wenn die Bindungsachse ungeradzählige Drehspiegelungsachse ist. Unter Berücksichtigung der Wechselwirkung der beiden an der Bindung beteiligten Elektronen erhalten wir drei benachbarte π^2-Zustände ($^3\Sigma\,^1\Sigma\,^1\Delta$), von denen wegen der Abstoßung der Elektronen normalerweise $^3\Sigma$ der tiefste ist; er hat kein ausgezeichnetes Azimut, wohl aber $^1\Delta$. Die Σ-Zustände könnte man als „frei drehbar" bezeichnen, wegen der Nachbarschaft von $^1\Delta$ kann diese Eigenschaft aber gestört werden. Das typische Beispiel der „nicht drehbaren" Bindung ist aber (nach Hückel) die π^2-Bindung, wenn die π-Zustände nicht entartet sind.

Dann hat der Grundzustand π_+^2 und ebenso die höheren Zustände $\pi_+\pi_-$ und π_-^2 ausgezeichnete Richtungen, die eine feste Lage zu den verbundenen Molekelteilen haben. Die Molekelteile können also nicht um die Bindungsachse gegeneinander verdreht werden[1]). Die $\sigma^2\sigma^2$-Bindung ist natürlich drehbar.

Für die $\sigma^2\pi^2$-Bindung gilt das gleiche wie für die π^2-Bindung. Die π^4-Bindung (Entartung der π-Zustände) ist drehbar; die $\pi_+^2\pi_-^2$-Bindung (π-Zustände nicht entartet) ist nicht drehbar.

Anmerkung bei der Korrektur. In einer inzwischen erschienenen Arbeit behandelt Slater[2]) die Molekelterme und die chemische Bindung mit der oben mit b) bezeichneten Auffassung. Die Eigenfunktion der Molekel wird angenähert durch eine Linearkombination von Produkten von Eigenfunktionen einzelner Elektronen in Zentralfeldern. Die Bindungsenergien werden in der gleichen Näherung berechnet wie die Aufspaltung eines Atomzustandes mit gegebenen Quantenzahlen der Elektronen in Terme mit verschiedenem L und S. In meinen Überlegungen auf Grund der Auffassung c) wird die Wechselwirkung der Elektronen nur in der vereinfachten Form der Abschirmung berücksichtigt, die chemische Bindung wird also als *grober Effekt* betrachtet, verglichen mit der Aufspaltung eines Atomzustandes mit gegebenen Quantenzahlen der Elektronen in Terme mit verschiedenem L und S, die ja hier in der Rechnung nicht auftritt, und als Effekt gleicher Größenordnung wie der Übergang von einem Molekelzustand zu einem anderen mit anderen Quantenzahlen der Elektronen. Die in der Auffassung c) gemachte Vereinfachung bedeutet eine ganz wesentliche Abkürzung der Überlegungen. Die Vereinfachung wird gerechtfertigt durch die Tatsache, daß in den wichtigen Fällen die chemischen Bindungsenergien von der Größenordnung 5 Volt sind, während die Atomzustände gegebener Quantenzahlen der Elektronen infolge der feineren (d. h. nicht als Abschirmung faßbaren) Wechselwirkung der Elektronen um etwa $\pm$ 1 Volt aufspalten. Es schien mir wichtig, gezeigt zu haben, daß die wesentlichen Merkmale der chemischen Bindung, einschließlich der gerichteten Valenzen, schon *so grobe Effekte* sind, *daß sie sich mit der einfachsten Berücksichtigung der Wechselwirkung der Elektronen und durch einfache qualitative Betrachtungen verstehen lassen.*

---

[1]) Bei der Hückelschen Betrachtung der C—C-Doppelbindung war wesentlich, nicht daß es eine Doppelbindung ist, sondern daß zwei π-Elektronen (oder „Lücken") beteiligt sind und die Molekel nicht zu hohe Symmetrie hat.

[2]) J. C. Slater, Phys. Rev. **38**, 1109, 1931.

H_1-Entladungsrohr.

Von **E. Lau** und **O. Reichenheim** in Berlin-Charlottenburg.

(Eingegangen am 19. Oktober 1931.)

Durch die Untersuchungen von Wood ist bekannt, daß bei elektrischen Entladungen in Wasserstoff ein großer Teil des H_2 in H_1 zerfällt. Eine hohe H_1-Konzentration tritt jedoch nur dann auf, wenn durch geeignete Anordnung die Rekombination des in der Entladung gebildeten Atom-Wasserstoffs zu Molekülen verringert wird. Das wesentliche Mittel hierfür ist die Herabsetzung der katalytischen Wirkung aller Teile des Rohres durch eine „Vergiftung" der Rohrwände mit Sauerstoff oder Wasserdampf und durch große Entfernung der metallischen Elektroden, also durch lange Entladungsröhren erreicht. Notwendig sind bei Wood erhebliche Stromstärken und ein dauerndes Strömen frischen Gases, das die nötige Verunreinigung enthält.

Man kann nun auch bei abgeschmolzenen Rohren und geringen Stromdichten eine hohe H_1-Konzentration erreichen, wenn man dem Wasserstoff Edelgase beimischt. Durch die Edelgase erzielt man, daß die Rekombination des durch die Entladung gebildeten H_1 im Gasraum selbst verringert wird. Der Grund hierfür ist in der Vergrößerung der Weglänge zwischen dem Zusammenstoß zweier H-Atome zu suchen. In der Hauptsache aber findet die Rekombination nicht im Gasraum, sondern an den Wänden statt; bei gegebener Dimension des Entladungsrohres wird nun durch Zusatz des Edelgases die Weglänge des H-Atoms bis zur Wand verlängert und damit die katalytische Wirkung der Wand herabgesetzt. Die katalytische Wirkung der Wand hängt in hohem Maße von ihrer Oberflächenbeschaffenheit ab. Wie aus den Woodschen Versuchen bereits hervorgeht, wirkt sie im entgasten Zustand besonders stark rekombinierend. Ein weiterer Nachteil einer solchen entgasten Wand ist, daß sie den Wasserstoff chemisch bindet, der auf diese Weise aus dem Entladungsraum verschwindet. Um diese Nachteile zu vermeiden, entgast man die Glaswände und läßt dann Gase oder Dämpfe adsorbieren, die eine größere Adsorbierbarkeit als Wasserstoff besitzen und die von atomarem Wasserstoff chemisch nicht angegriffen werden. Für diesen Zweck haben sich die Edelgase höheren Atomgewichts, wie Argon, als geeignet erwiesen.

Damit nun aber in der positiven Säule im wesentlichen nur der Wasserstoff der Träger der Entladung und der Lichtemission ist, muß das im Gasraum dem Wasserstoff zugemischte Edelgas höhere Anregungsspannung als Wasserstoff besitzen. Die Linien dieses Edelgases erscheinen, auch wenn der Druck desselben ein Vielfaches des Wasserstoffdruckes ist, gar nicht oder in nur ganz geringer Intensität. Dieses Edelgas verringert nicht nur, wie oben beschrieben, die Rekombination, sondern wirkt auch in demselben Sinne wie eine Verengerung des Rohrquerschnitts und verursacht eine scheinbare Erhöhung der Stromdichte, von der, wie aus den Woodschen Versuchen bekannt ist, die H_1-Konzentration abhängt[1]). Mit der Indifferenz der Edelgase hängt zusammen, daß Rohre mit Wasserstoff-Edelgasgemisch abgeschmolzen werden können und sich in ihnen die Zusammensetzung des Gasgemisches und die Oberflächenbeschaffenheit der Glaswände ziemlich konstant erhält. Die nach obigen Gesichtspunkten hergestellten Rohre haben an ihren Glaswänden Argon adsorbiert, und dem Wasserstoff ist Neon beigemischt.

Bei den von uns in der Regel verwendeten Röhren beträgt der Druck des H_2 z. B. 0,2 mm, der der Edelgase 2 mm. Wir haben bereits bei einem solchen Rohr eine Brenndauer von 500 Stunden erzielt. Die Rohre werden von der Firma C. Leiss, Berlin-Steglitz, zu Demonstrations- und Meßzwecken vertrieben.

---

[1]) Die Aufnahme der Feinstruktur der Balmerserie ergibt keine Verwaschung derselben, wie sie durch den Blackett-Franck-Effekt hervorgerufen wurde. Eine Entstehung von H_1 durch Stöße zweiter Art von metastabilen Neonatomen kann also keine erhebliche Rolle spielen.

(Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken Eindhoven — Holland.)

Eine Methode zur Bestimmung der Beweglichkeit von Edelgasionen mit Hilfe der negativen Schichten.

Von **M. J. Druyvesteyn** in Eindhoven.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Oktober 1931.)

Die negativen Schichten in Ne, He und Ar werden beschrieben. Für den Potentialunterschied zwischen den Schichten wird in Ne 19 Volt gefunden. Die Beweglichkeit der positiven Ionen wird berechnet aus der Konzentration der Schichten vor der Kathode bei einem Strom von wenigen μA. Die Konzentration entsteht durch die positive Raumladung. In Ne wird für die Beweglichkeit 9,8 cm/sec gefunden, umgerechnet auf ein Feld von 1 Volt/cm und eine Atmosphäre Druck. Bei He und Ne + 1% Ar wurde ungefähr 19 bzw. 5 cm/sec gefunden. Diese Ergebnisse sind viel ungenauer als die bei Ne. Der Unterschied zwischen meinen Ergebnissen und denjenigen anderer Forscher wird besprochen.

Wenn man versucht, die Eigenschaften von Gasentladungen aus den fundamentalen Atomeigenschaften zu erklären, bieten u. a. wohl die Eigenschaften der positiven Ionen die größten Schwierigkeiten, denn trotz vieler Messungen über die Beweglichkeit und Diffusion der positiven Ionen weiß man nicht, ob man die Ergebnisse dieser Messungen bei der Erklärung der Gasentladungen wohl gebrauchen darf. In diesen Fällen sind ja die Umstände ganz anders als bei den soeben genannten Messungen. Aus Nachstehendem wird nun hervorgehen, daß die positiven Ionen in einer Gasentladung eine ganz andere Beweglichkeit haben als man auf Grund jener Messungen erwarten sollte. Bei den hier beschriebenen Messungen wird die Beweglichkeit von Ne^+-Ionen in einer Ne-Entladung, in den sogenannten negativen Schichten bestimmt, die darum erst näher untersucht werden.

§ 1. Negative Schichten. Holst und Oosterhuis[1]) haben in Neon eine wichtige Entladung beschrieben, die nachher nur noch selten untersucht wurde. Wenn zwischen zwei flachen parallelen Elektroden in Neon (Plattenabstand ungefähr 1 cm, Druck 1 cm) ein Strom von ungefähr 1 μA fließt, so sieht man bei der Kathode oft eine Anzahl gelbleuchtender Schichten, die parallel zu den Elektroden verlaufen; nach der Anode zu werden die Schichten verwaschener. Diese negativen Schichten haben Holst und Oosterhuis wie folgt erklärt: die Stromstärke ist so klein,

[1]) G. Holst u. E. Oosterhuis, Physica **1**, 78, 1921; Phil. Mag. **46**, 1117, 1923. W. Grotrian (ZS. f. Phys. **5**, 148, 1921) studierte ähnliche Schichten in Hg, jedoch mit einer Glühkathode.

daß fast keine Raumladung auftreten kann, also ist die Brennspannung (d. h. die Spannung zwischen den Elektroden) ungefähr gleich der Zündspannung. Die positiven Ionen gelangen zur Kathode und machen aus dieser langsame Elektronen frei. Diese Elektronen werden nach dem Durchlaufen der Anregungsspannung Gasatome anregen, wodurch man in einiger Entfernung von der Kathode eine leuchtende Schicht wahrnimmt, während es unmittelbar bei der Kathode dunkel ist. Wenn die meisten Elektronen ihre Energie in einem bestimmten Abstand von der Kathode verlieren, so kann auf die erste leuchtende Schicht eine dunkle Schicht folgen, auf diese eine zweite leuchtende Schicht usw. Verlieren fast alle Elektronen ihre

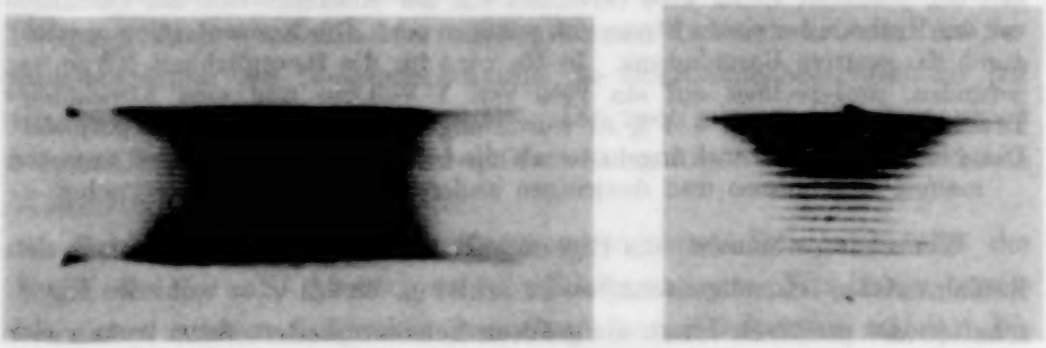


Fig. 1.
Die negativen Schichten in Neon. Die Kathode ist unten. In der Figur links sind 23 Schichten zu sehen, Ne-Druck 145 mm. Rechts 13 Schichten, Druck 40 mm.

Energie bei einer Geschwindigkeit, die einer bestimmten Anregungsspannung von Neon gleich ist, so wird man viele Schichten wahrnehmen. Nun haben Penning und Teves[1]) untersucht, inwieweit das Verhältnis der Anzahl Ionisierungen durch Elektronen zur Anzahl der Anregungen in Neon vom Potentialunterschied pro freie Weglänge der Elektronen abhängig ist; proportional mit dieser Größe ist E/p (E Feldstärke, p Druck). Sie stellten fest, daß bei E/p gleich 5 Volt/cm/mm Gasdruck ungefähr 97% der Elektronen Gasatome anregen. Bei größeren Werten von E/p wird die Anzahl der Ionisierungen größer. Nun kann man den Wert von E/p bei der Zündspannung, also auch im Gebiet der Schichtenentladung, wesentlich ändern, indem man das Kathodenmaterial und den Druck ändert. Um E/p klein zu machen, würden die Ni-Elektroden mit einer Schicht Cs auf Cs_2O[2]) bedeckt. Bei Benutzung derartiger Kathoden und bei hohem

[1]) F. M. Penning u. M. C. Teves, Physica **9**, 97, 1929; siehe auch J. S. Townsend u. S. P. McCallum, Phil. Mag. **6**, 857, 1928.

[2]) J. H. de Boer u. M. C. Teves, ZS. f. Phys. **65**, 489, 1930; M. J. Druyvesteyn u. N. Warmoltz, ZS. f. Phys. **68**, 378, 1931.

Druck (100 mm) waren in Neon sehr viele Schichten zu sehen (die Distanz der Elektroden war ungefähr 1 cm); mitunter waren sogar 23 Schichten zu zählen und bis zur Anode gut zu verfolgen (Fig. 1). In diesem Falle verlieren also fast alle Elektronen ihre Energie bei einer sehr bestimmten Geschwindigkeit. Teilt man nun die Brennspannung durch die Anzahl der Schichten, so findet man den Potentialunterschied pro Schicht. Dieser betrug ungefähr 19 Volt und war von E/p, soweit dies wahrgenommen werden konnte, unabhängig (siehe Tabelle 1). Es zeigt sich also, daß die Elektronen die Ne-Atome in den 2 p-Niveaus anregen (Anregungsspannung der 2 p-Niveaus 18,5 Volt).

Tabelle 1.

	p mm	$\frac{E}{p}$	V	n	ΔV	$\overline{\Delta V}$
Ne	54,5	7,2	395	20,8	19,0	19,0
	54,5	6,5	355	19,7	18,0	
	145	3,0	436	23,3	18,7	
	6[1])	10,7—13,9	83,0—64,5	4—3	18,5	
	6[1])	7,3—10,6	63,5—44,1	3—2	19,4	
He	15	11,9	179	7,2	24,9	25
	29	8,7	251	10,1	24,8	
	42,8	4,2	178	7,0	25,4	
Ar	3	42,3	126,5	9,0	14,1	13
	3,5	50,3	176,0	14,2	12,4	
	5	35,2	176,0	13,7	12,9	

E/p ist in Volt/cm/mm Gasdruck angegeben, V ist die Brennspannung, n die Anzahl der Schichten und ΔV der Potentialunterschied/Schicht. Jedes ΔV ist das Mittel aus einigen Messungen.

Auch in Helium und Argon wurden negative Schichten wahrgenommen; in Helium waren diese weiß oder violett, in Argon blau (Fig. 2). Die Anzahl der wahrnehmbaren Schichten war kleiner als in Ne und die Schichten waren nur schwierig bis zur Anode zu verfolgen, wodurch die in Tabelle 1 gegebenen Werte für He und Ar viel ungenauer sind als die für Ne und ein Fehler von 1 bis 2 Volt in dem Schichtpotential möglich ist. Bei der Interpretation dieser Zahlen muß man bedenken, daß der Energieverlust, den die Elektronen durch die elastischen Stöße gegen die Gasatome erleiden,

[1]) Diese Werte sind nach einer anderen Methode erhalten, wobei als Anode der Schichtenentladung ein Gitter angebracht war, hinter dem Gitter brannte eine Hilfsentladung. Die Spannung wurde bestimmt, bei welcher gerade die dritte oder vierte leuchtende Schicht durch das Gitter trat; der Unterschied zwischen diesen beiden Spannungen ist gleich ΔV.

in den meisten Fällen bei Ne zu vernachlässigen ist, bei He und Ar aber nicht immer[1]).

Die gefundenen Potentialunterschiede kann man vergleichen mit den Messungen des Potentialunterschiedes zwischen den stillstehenden Schichten in der positiven Säule[2]) und dem Potentialmaximum in dem Niedervoltbogen[3]). In beiden Fällen wurde in Ne 18,5 Volt gefunden (gleich der

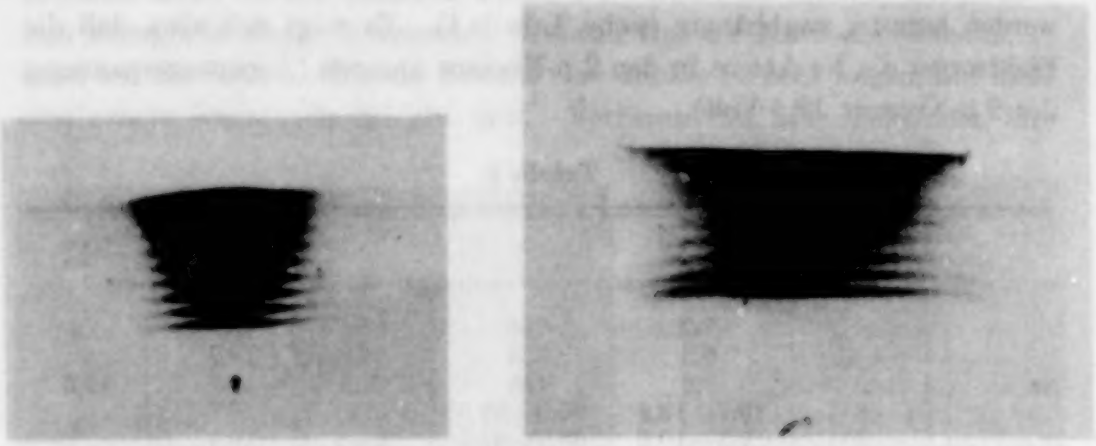


Fig. 2.
Links die negativen Schichten in He (Druck 29 mm). Rechts in Ar (Druck 3 mm). Die Kathode ist unten.

Anregungsspannung der 2 p-Niveaus), in Ar 11,7 Volt (gleich der Anregungsspannung der 1 s-Niveaus).

Bei Ne ist der Potentialunterschied pro Schicht mit diesen Messungen in Einklang, bei Ar sind die angegebenen Werte aber zu ungenau, um eine Vergleichung zu gestatten.

Bei zunehmender Stromstärke treten positive Raumladungen auf, wodurch das Feld vor der Kathode konzentriert wird (mehr hierüber in § 2). Schließlich geht die Schichtenentladung in das Glimmlicht über, die Schichten konzentrieren sich auf einer bestimmten Stelle der Kathode (Fig. 3), bei hohem Druck treten in diesem Gebiet oft Oszillationen auf.

Fig. 4 zeigt eine Charakteristik in Ne. Über diese Charakteristik möchte ich folgendes bemerken. Wenn ein positives Ion im Mittel aus der Kathode

---

[1]) Der Energieverlust der Elektronen ($\Delta\varepsilon$) durch elastische Stöße gegen die Gasatome ist umgekehrt proportional $(E/p)^2$ und beträgt bei $E/p = 10$ in He $\Delta\varepsilon/\varepsilon$ etwa 0,10, in Ne 0,008 und in Ar ungefähr 0,04 (hier ist aber der Ramsauereffekt bei der Berechnung sehr störend).

[2]) F. M. Penning, ZS. f. Phys. **41**, 769, 1927.

[3]) M. J. Druyvesteyn, ZS. f. Phys. **64**, 781, 1930.

γ-Elektronen frei macht[1]) und $\alpha\, dx$ die Wahrscheinlichkeit bezeichnet, daß ein Elektron auf einem Abstand dx in der Richtung der elektrischen Feldstärke ionisiert, so ist bei der Zündspannung $\gamma\,(e^{\alpha d} - 1) = 1$, worin d der Elektrodenabstand ist. Nun ist nach Townsend α/p eine Funktion von

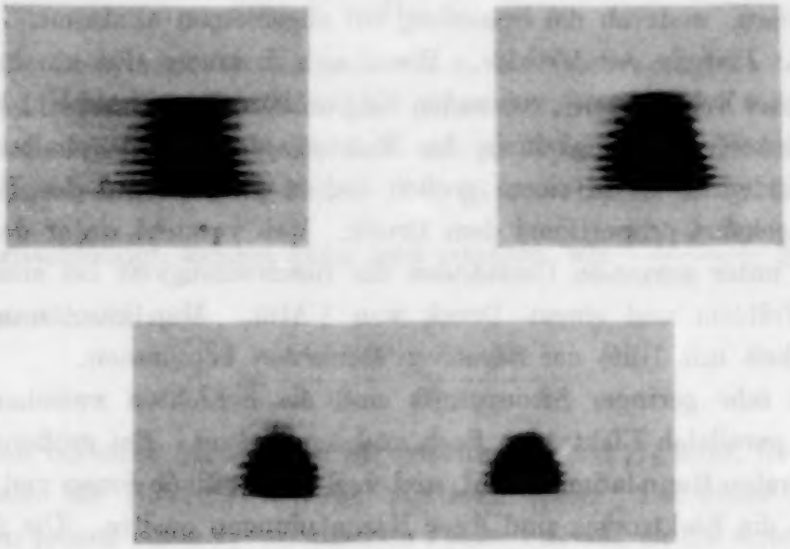


Fig. 3.
Konzentration der Schichten bei der Kathode (unten) und Übergang zur Glimmentladung in Ne. Der Strom nimmt von links oben nach rechts unten zu.

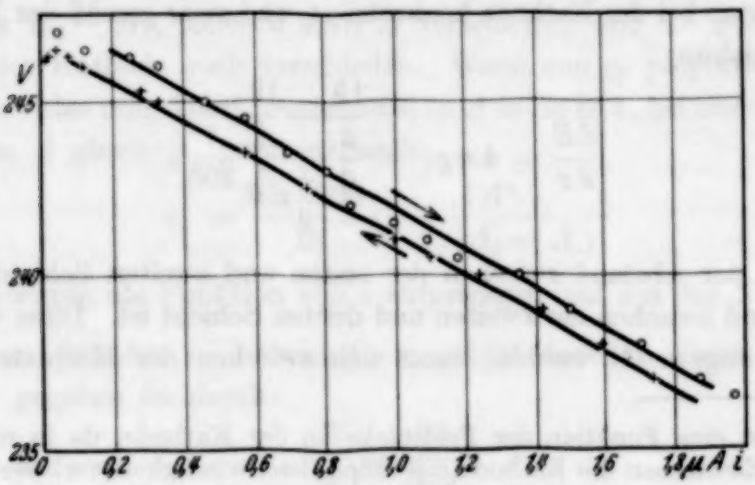


Fig. 4.
Charakteristik einer Schichtenentladung in Ne, Druck 43 mm, Elektrodenabstand 1 cm. Um die Kathode war ein Ring angebracht, der dasselbe Potential hatte wie die Kathode. Die Charakteristik wurde zuerst mit zunehmendem und darauf mit abnehmendem Kathodenstrome aufgenommen.

[1]) Gerade die Schichtenentladung gibt das stärkste Argument für die Annahme, daß die Elektronen in diesen Fällen an der Kathode entstehen und daß die positiven Ionen im Gas nicht ionisieren (vgl. Anm. 1, S. 33).

E/p. Im Gebiet der Schichtenentladung ist α, sobald Raumladungen auftreten, nicht mehr unabhängig von der Stelle und in jedem Punkt der Charakteristik gilt: $\gamma\,(e^{\int_a^d \alpha\,dx} - 1) = 1$. Bei zunehmendem Strom wird durch die Raumladung γ meistens ansteigen[1]) und auch das Integral wird sich ändern, wodurch die Spannung im allgemeinen abnimmt.

§ 2. Prinzip der Methode. Wenn sich in einem Gas ein homogenes elektrisches Feld befindet, so werden die positiven Ionen bald eine konstante Translationsgeschwindigkeit in der Richtung des Feldes erhalten. Diese Geschwindigkeit ist in einem großen Gebiet proportional der Feldstärke und umgekehrt proportional dem Druck. Man versteht unter der Beweglichkeit unter normalen Umständen die Geschwindigkeit bei einem Felde von 1 Volt/cm und einem Druck von 1 Atm. Man kann nun die Beweglichkeit mit Hilfe der negativen Schichten bestimmen.

Bei sehr geringer Stromstärke sind die Schichten zwischen großen flachen parallelen Elektroden flach und äquidistant. Bei größerer Stromstärke treten Raumladungen auf, und weil die positiven Ionen viel schwerer sind als die Elektronen, sind diese Raumladungen positiv. Die Schichten sind nun nicht mehr äquidistant, sie bleiben jedoch flach, solange die Stromstärke nicht zu groß ist. Diese leuchtenden Schichten sind Äquipotentialoberflächen in einem Abstand von 19 Volt. Durch die Raumladung werden die Schichten bei der Kathode konzentriert und zwar gemäß der Poissonschen Gleichung:

$$\frac{dE}{dx} = 4\pi\varrho_+ = \frac{\frac{19}{\Delta_1} - \frac{19}{\Delta_2}}{\frac{\Delta_1 + \Delta_2}{2}} \frac{1}{300},$$

worin Δ_1 der Abstand zwischen der ersten und zweiten Schicht und Δ_2 der Abstand zwischen der zweiten und dritten Schicht ist. Diese Gleichung darf nur angewandt werden, wenn sich zwischen der Kathode und der

[1]) γ ist eine Funktion der Feldstärke an der Kathode, da in einem Gas, wenn die Elektronen die Kathode mit einer Geschwindigkeit verlassen, ein Teil dieser Elektronen nach der Kathode zurückdiffundiert; dieser Teil hängt von E/p ab (F. M. Penning, Phil. Mag. **11**, 961, 1931). — Die Austrittsgeschwindigkeit der Elektronen ist im Mittel höchstens einige Volt. Nach Oliphant [Proc. Roy. Soc. (A) **127**, 373, 1930] und Uyterhoeven und Harrington (Phys. Rev. **36**, 709, 1930) kommen aber auch höhere Austrittsgeschwindigkeiten vor in Ne bis 12 Volt, in He bis 20 Volt. Dieser Befund scheint merkwürdig in bezug auf das plötzliche Einsetzen der ersten negativen Schicht, während es zwischen der Kathode und der ersten Schicht völlig dunkel zu sein scheint.

Anode viele Schichten befinden und die Konzentration der Schichten noch gering ist, weil der Differentialquotient durch den Differenzquotienten ersetzt ist. In diesem Falle (E/p klein) wird der positive Ionenstrom zur Kathode (i_+) gleich sein dem positiven Ionenstrom zwischen der ersten und der zweiten Schicht, und dieser ist:

$$i_+ = O \varrho_+ v_+ ,$$

worin O die Oberfläche der Kathode und v_+ die Geschwindigkeit der Ionen in der Feldrichtung ist. Wenn die gemessene Stromstärke i ist und γ die Wahrscheinlichkeit darstellt, daß ein positives Ion ein Elektron aus der Kathode frei macht, so ist $i = (1 + \gamma)\, i_+$; nehmen wir vorläufig an, daß γ vernachlässigt werden kann und ersetzen wir $\frac{\Delta_1 + \Delta_2}{2}$ durch Δ, so wird annähernd:

$$v_+ = \frac{4\pi \cdot 300}{19} \cdot \frac{i\,\Delta^3}{O(\Delta_2 - \Delta_1)} .$$

Wenn man bei einer bestimmten Stromstärke Δ_1 und Δ_2 mißt, findet man v_+ und also die Beweglichkeit der positiven Ionen. Bei dieser Methode kann man jedoch einen systematischen Fehler machen, da die erste Schicht schärfer ist als die zweite. Um dies zu verhüten, wurde eine etwas andere Methode befolgt. Bei einer Reihe von Stromstärken wurden Aufnahmen gemacht und $\Delta_2 - \Delta_1$ gemessen. Nun ist jedoch bei verschiedenen Strömen nicht nur $\Delta_2 - \Delta_1$, sondern auch Δ verschieden, und die Feldstärke ist also an der Kathode auch verschieden. Wenn nun v_+ proportional dieser Feldstärke, also umgekehrt proportional zu Δ ist, so ist v_+ bei einem mittleren Wert von Δ gleich Δ_g gegeben durch:

$$v_+ = \frac{4\pi \cdot 300}{19} \cdot \frac{i\,\Delta^4}{O\,\Delta_g\,(\Delta_2 - \Delta_1)} . \qquad (1)$$

$\frac{\Delta_2 - \Delta_1}{\Delta^4}$ wurde als Funktion von i aufgetragen und aus der Neigung der gefundenen Geraden v_+ berechnet; v_+ gehört dann zu einem Wert von E/p, der gegeben ist durch:

$$\frac{E}{p} = \frac{19}{\Delta_g p} . \qquad (2)$$

§ 3. Ergebnisse. Die Schichten in Neon wurden an einer Lampe bei einer Reihe von Stromstärken photographiert, und zwar meistens von 0,4 bis 8,2 μA, steigend mit 0,2 μA. Um Randkorrekturen zu vermeiden, war um die Kathode ein Ring angebracht, der dasselbe Potential hatte wie die Kathode. Die Elektroden waren meistens mit einer Schicht Cs_2O

bedeckt, worauf wiederum Cs gebracht war. Mitunter wurde nur Cs oder K genommen. Die Aufnahmen wurden auf einem Komparator ausgemessen, um Δ und $\Delta_2 - \Delta_1$ zu bestimmen; auch wurde $\Delta_3 - \Delta_2$ bestimmt und der Mittelwert von $\Delta_2 - \Delta_1$ und $\Delta_3 - \Delta_2$ genommen, dann dieser Mittelwert, geteilt durch Δ^4 [1]), gegen die Stromstärke aufgetragen. Durch die

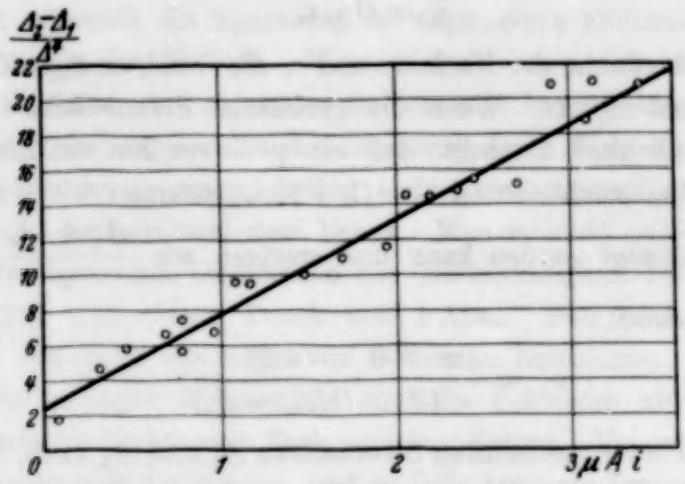


Fig. 5.

Punkte wurde so gut wie möglich eine Gerade gezogen (ein Beispiel zeigt Fig. 5). Aus der Neigung dieser Geraden wird nach Formel (1) v_+ berechnet; v_+ ist in Tabelle 2, Spalte 4 angegeben. Danach wurde v_+ gemäß dem Unterschied zwischen dem positiven Ionenstrom (i_+) und dem gesamten

Tabelle 2.

	p mm	$\frac{E}{p}$	$v_+ \cdot 10^{-5}$ unkorrigiert	γ	$v_+ \cdot 10^{-5}$ korrigiert
Ne	46	6,9	0,84	0,45	0,58
	25	9,4	1,02	0,40	0,73
	20	10,9	0,95	0,29	0,74
	17	11,2	1,24	0,36	0,91
	32	11,6	0,91	0,07	0,85
Ne + 1 % A	40	3,2	0,13		
	20	4,5	0,17		
He	43	4,2	1,59		
	43	4,4	1,24		
	29	7,7	1,11		
	13	10,6	1,54		
	12	11,0	1,62		

[1]) Für Δ wurde genommen $\frac{\Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3}{3}$.

Strom (i) an der Kathode noch korrigiert, worauf in § 4 eingegangen wird. Die korrigierten Werte von v_+ sind in der letzten Spalte hingeschrieben[1]).

Auch wurden einige Meßreihen an Ne + 1% Ar und an He[2]) vorgenommen, die jedoch nicht korrigiert wurden und nicht sehr zuverlässig sind. In Helium laufen die Beobachtungen stark auseinander, was auf die Unbestimmtheit der Schichten und auf Spuren von Verunreinigungen zurückzuführen ist, sowie darauf, daß i_+ nicht korrigiert wurde[3]). Der große Unterschied zwischen der Beweglichkeit in Ne + 1% Ar gegenüber Ne weist ebenfalls auf den großen Einfluß von Verunreinigungen auf die Beweglichkeit hin. Wenn man aus den gezogenen Geraden der Fig. 6 die Beweglichkeit bei Atmosphärendruck und 1 Volt/cm berechnet, so findet man bei Ne 9,8, bei Ne + 1% Ar 5,1 und bei He ungefähr 18 bis 20 cm/sec (hierbei wird also v_+ proportional mit E/p angenommen).

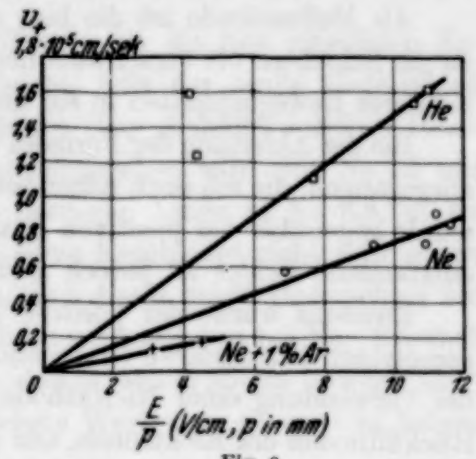


Fig. 6.

§ 4. Diskussion der Methode. Die angewandte Methode ist von den meisten anderen[4]) ganz verschieden, bei denen man, mit Ausnahme der Messungen von Tyndall und Powell[5]), wahrscheinlich niemals reine Gase untersucht hat. Obwohl die hier gebrauchten Lampen gut entgast werden konnten, so daß das Gas wahrscheinlich rein war, traten in He durch Spuren von Verunreinigungen doch unreproduzierbare Werte auf, so daß man bei weniger reinen Gasen ganz andere Ergebnisse erwarten kann. Bei He, bei kleinen Werten von E/p hat die Methode einen prinzipiellen Fehler, da in diesem Falle der Potentialunterschied zwischen den Schichten von E/p[6]) abhängig ist.

---

[1]) Bei $E/p = 11{,}6$ ist v_+ des Ne^+-Ions $0{,}85 \cdot 10^5$ cm/sec oder 0,076 Volt während die Brennspannung in diesem Falle 370 Volt war.

[2]) Bei Helium wurde in die Gleichungen (1) und (2) die Zahl 19 durch 25 ersetzt.

[3]) Siehe auch § 4.

[4]) Eine von Townsend angegebene Methode (Phil. Mag. **28**, 83, 1914; L. G. H. Huxley, Phil. Mag. **5**, 721, 1928) hat einige analoge Beziehungen zu der hier beschriebenen Methode.

[5]) A. M. Tyndall u. C. F. Powell, Proc. Roy. Soc. London (A) **129**, 162, 1930.

[6]) Siehe Anm. 2, S. 34. Die He-Werte bei großen Werten von E/p sind darum besser als die bei kleinen E/p.

E/p ist bei diesen Versuchen viel größer als bei den meisten anderen, so daß die positiven Ionen bei diesen Versuchen eine kürzere Lebensdauer und weniger Aussicht haben, auf ein Molekül der Verunreinigung zu stoßen. Das Molekül könnte sich entweder an das positive Ion anlagern oder es könnte eine Umladung auftreten.

Als Meßmethode ist die hier angewandte Methode ziemlich ungenau, da die Schichten oft verschwommen sind, während man auch das Auftreten mehrerer Beweglichkeiten in ein und demselben Gas nicht feststellen kann.

Bei der Ableitung der Formeln wurde von einer Anzahl Voraussetzungen ausgegangen, die ich noch näher betrachten will. Die negative Raumladung wurde gegenüber der positiven Raumladung vernachlässigt. Der hierdurch entstandene Fehler ist jedoch gering[1]).

Zweitens wurde der positive Ionenstrom zur Kathode (i_+) gleich der gemessenen Stromstärke (i) angenommen. Nun ist jedoch $i = i_+ (1 + \gamma)$; bei Verwendung einer Ni-Kathode, wobei γ sogar im Vakuum, also ohne Rückdiffusion der Elektronen, nur einige Hundertstel beträgt[2]), macht man also nur einen sehr geringen Fehler, wenn man γ vernachlässigt. Bei Benutzung einer Cs—Cs_2O-Kathode wird γ jedoch viel größer und die Möglichkeit ist nicht ausgeschlossen, daß man hierdurch einen viel zu großen Wert für die Beweglichkeit der positiven Ionen finden würde. Man kann γ aber berechnen. Wie in § 1 erwähnt wurde, gilt bei der Zündspannung: $\gamma (e^{\alpha d} - 1) = 1$. α wurde von Townsend und McCallum[3]) an reinem Ne gemessen, α/p ist eine Funktion von E/p. Aus diesen Messungen wurde mit Hilfe der Gleichung γ für die verschiedenen Beobachtungen an Ne berechnet (Spalte 5, Tabelle 2). Es zeigt sich, daß γ mitunter sogar 0,45 ist und daß dieser Faktor in Ne also nicht vernachlässigt werden kann. In der letzten Spalte der Tabelle 2 ist der korrigierte Wert von v_+ angegeben, der dem unkorrigierten Wert geteilt durch $1 + \gamma$ gleich ist. Da bei He und Ne + 1% Ar γ nicht bekannt ist, konnte die Korrektur hierbei nicht vorgenommen werden[4]).

Ich möchte noch bemerken, daß die Methode sowohl hinsichtlich ihrer Kompliziertheit, wie auch der Anzahl der nach ihr zu messenden Gase

---

[1]) Man kann die negative Raumladung der Elektronen mit Hilfe einer Formel von Hertz berechnen (ZS. f. Phys. **32**, 298, 1925; siehe auch ZS. f. Phys. **40**, 4, 1926; **52**, 197, 1928); diese Raumladung ist höchstens 1% von derjenigen der positiven Ionen.

[2]) F. M. Penning, Proc. Amsterdam **31**, 14, 1928; **33**, 841, 1930; Phil. Mag. **11**, 961, 1931.

[3]) J. S. Townsend u. S. P. McCallum, Phil. Mag. **6**, 857, 1928.

[4]) γ ist aber für Ar^+- viel kleiner als für Ne^+-Ionen.

hinter verschiedenen anderen Methoden zurücksteht, und daß es mehr die Absicht war, den Mechanismus der Schichtenentladung aufzuklären, als eine praktische Methode zur Bestimmung der Beweglichkeit zu geben. Der Vorteil der Methode liegt natürlich darin, daß die Translationsgeschwindigkeit der Ionen in einer Entladung bestimmt wird.

§ 5. Diskussion der Ergebnisse. Wenn man die hier erreichten Ergebnisse mit anderen Messungen vergleicht, fällt der große Unterschied sofort auf. Während in der Literatur für die Beweglichkeit positiver Ionen in He gewöhnlich 5,1, in Ar 1,37 cm/sec angegeben wird (für Ne ist mir kein Wert bekannt), wird hier für die positiven Ionen in Ne 9,8, in He sogar 19 cm/sec gefunden, und obwohl diese Ergebnisse nicht sehr genau sind, ist es doch sehr unwahrscheinlich, daß dieser große Unterschied auf einen Fehler in der Methode zurückzuführen ist, besonders bei Ne. Kürzlich haben Tyndall und Powell[1]) gefunden, daß in reinem He die Beweglichkeit viel größer wird als 5,1 cm/sec; der höchste Wert, den sie erreicht haben, ist 17 cm/sec.

Die hier gefundenen Beweglichkeiten sind ungefähr ebenso groß wie diejenigen, die aus der kinetischen Gastheorie berechnet werden, wenn man für den Ionenradius einen plausiblen Wert einführt. Jedoch ist bei den theoretischen Ableitungen vorausgesetzt, daß die Translationsgeschwindigkeit (v_+) klein ist gegenüber der thermischen Geschwindigkeit der Gasatome; diese Bedingung ist hier jedoch nicht erfüllt[2]). Tabelle 3 zeigt neben den experimentellen Werten der Beweglichkeit zwei berechnete Werte, den ersten nach einer Formel von Lenard, den zweiten nach Hassé[3]). Obgleich die experimentellen Werte noch zu gering sind, um zwischen den verschiedenen Formeln zu entscheiden, kann man auf Grund dieser Versuche doch bereits einige Theorien ablehnen, und zwar diejenigen, nach denen die

---

[1]) A. M. Tyndall u. C. F. Powell, Proc. Roy. Soc. London (A) **129**, 162, 1930; Nature **127**, 592, 1931.

[2]) Bei diesen Werten von v_+ ist so ohne weiteres nicht einzusehen, ob v_+ proportional E/p sein wird; durch diese Ursache könnte die auf 1 Atm. und 1 Volt/cm umgerechnete Beweglichkeit noch größer werden.

[3]) P. Lenard, Ann. d. Phys. **60**, 349, 1919, Formel (21). H. R. Hassé, Phil. Mag. **1**, 152, 1926, Tabelle V. (Siehe auch H. R. Hassé u. W. R. Cook, Phil. Mag. **12**, 554, 1931). In den Formeln kommt vor $r_i + r_a$, worin r_i der Strahl des Ions, r_a der des Atoms ist; bei der numerischen Berechnung ist $r_i + r_a$ ersetzt durch $2\,r_a$. Der Ne-Wert nach Hassé ist mit seiner Formel (11) berechnet, wobei die Dielektrizitätskonstante nach Watson, Gundu Rao und Ramaswamy [Proc. Roy. Soc. London (A) **132**, 569, 1931] angenommen ist.

Tabelle 3.
Beweglichkeit der positiven Ionen in cm/sec *bei* 1 Volt/cm *und* 1 Atm. *Druck.*

	Lenard	Hassé	exp.
He	90	26,6	19
Ne	27,4	8,5	9,8
Ar	13,3	2,95	

Beweglichkeit der positiven Ionen in reinen Gasen fast ebenso groß sein soll wie die der älteren gemessenen Werte[1]).

Bis vor kurzem hat man stets viel kleinere Beweglichkeiten gefunden, was wahrscheinlich auf die Benutzung verunreinigter Gase zurückzuführen ist, wobei um das Edelgasion einige Molekeln der Verunreinigung kondensierten oder beim Stoßen eines Edelgasions gegen ein Molekül der Verunreinigung eine Umladung auftrat.

Wenn wir die Messungen an Ne mit denen an Ne + 1% Ar vergleichen, so wird es sehr deutlich, daß die Beweglichkeit in Ne größer ist als die in Ne + 1% Ar. Für das Verhältnis der Beweglichkeiten findet man ungefähr 2. In Ne + 1% Ar mißt man wahrscheinlich in der Hauptsache die Beweglichkeit von Ar^+-Ionen in Ne.

Bei größeren Ionengeschwindigkeiten (von z. B. 200 Volt) sollte man jedoch gerade bei Ne + 1% Ar eine größere Beweglichkeit erwarten als bei Ne, denn Penning und Veenemans[2]) haben ja gefunden, daß Ar^+-Ionen in Ar viel schneller ihre Energie verlieren als K^+-Ionen in Ar, und man muß also erwarten, daß bei einer Ionengeschwindigkeit von 200 Volt ein Ne^+-Ion in Ne schneller seine Energie verliert als ein Ar^+-Ion in Ne, weil im ersten Falle eine Umladung auftritt, im zweiten dagegen nicht.

Bei der viel kleineren Ionengeschwindigkeit von ungefähr 0,1 Volt, wie sie bei meinen Versuchen auftritt, ist es jedoch wahrscheinlicher, daß die Ionen noch als elastische Kugeln stoßen, in welchem Falle die Ne^+-Ionen in Ne eine größere Beweglichkeit haben müssen als die Ar^+-Ionen in Ne, und daß das Verhältnis nach der Formel von Lenard berechnet, 1,53 ist. Der Versuch gibt ungefähr 2.

Herrn A. van Meurs danke ich für seine Hilfe bei den Versuchen.

Eindhoven, 11. August 1931.

[1]) L. B. Loeb, Phil. Mag. **48**, 446, 1924.
[2]) F. M. Penning u. C. F. Veenemans, ZS. f. Phys. **62**, 746, 1930; H. Kallmann u. B. Rosen, ZS. f. Phys. **61**, 61, 1930.

Beeinflussung der Leitfähigkeit von Paraffin durch Röntgen- und γ-Strahlung.

Von **F. Seidl** in Wien.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Oktober 1931.)

Es wurde der spezifische Widerstand von Paraffin vom Schmelzpunkt 50 ± 1° C unter besonderer Berücksichtigung der Herstellung des Meßpräparats bestimmt und der Einfluß von Röntgen- und γ-Strahlen auf denselben untersucht. Dabei zeigte sich, daß die auftretende Leitfähigkeitserhöhung nicht einer Elektrisierung durch absorbierte β-Strahlen, sondern einer Ionisierung durch die von der γ-Strahlung ausgelöste sekundäre β-Strahlung zuzuschreiben ist.

Einleitung. Die in der Literatur angegebenen Werte der Leitfähigkeit für Paraffin weichen um zwei Zehnerpotenzen voneinander ab. Man findet den spezifischen Widerstand mit 10^{16} und 10^{18} Ohm angegeben. Da Paraffin ein Gemisch fester Kohlenwasserstoffe ist, wäre die Kenntnis des Schmelzpunktes der zur Widerstandsbestimmung verwendeten Paraffinsorte wichtig. Da dies aber nicht immer von den Autoren geschehen ist, so ist es nicht zulässig, die Versuchsresultate zu vergleichen. Im allgemeinen zeigen Paraffinsorten Schmelzpunkte von 35 bis 80° C. Die Angabe, daß reines Paraffin verwendet wurde, ist nicht genügend, obwohl der Reinheitsgrad zum großen Teil Änderungen in der Leitfähigkeit hervorruft. Da für exakte Messungen das Paraffin, auch wenn es als reinstes angegeben ist, vor seiner Verwendung präpariert wird, so wird auch die Herstellung des Meßpräparates von Einfluß auf die Leitfähigkeit sein. Auch diesbezüglich sind nicht immer genaue Angaben zu finden. Es wurden bisher spezifische Widerstandswerte folgender Größe gemessen:

F. Braun[1])	$1 \cdot 10^{18}$ Ohm
Curtis[2]) u. Thornton[3])	1 bis $5 \cdot 10^{16}$ Ohm
H. Neumann[4])	$3{,}1 \cdot 10^{18}$ Ohm (Schmelzp. 60° C)
F. Seidl	$1{,}9 \cdot 10^{16}$ Ohm („ 50 ± 1° C)

Vorliegende Arbeit wurde hauptsächlich zur Untersuchung einer Leitfähigkeitsänderung durch den Einfluß von Röntgenstrahlen und γ-Strahlen unternommen, da sich für Paraffin diesbezüglich verschiedene Resultate vorfinden. H. Neumann[4]) konnte bei Bestrahlung mit γ-Strahlen,

[1]) F. Braun, Wied. Ann. **31**, 855, 1887.
[2]) H. L. Curtis, Bull. Bur. of Stand. **11**, 361, 1914.
[3]) W. M. Thornton, Phil. Mag. **19**, 403, 1910.
[4]) H. Neumann, ZS. f. Phys. **45**, 717, 1927.

bei einer Ra-Präparatstärke von 1 mg keine Leitfähigkeitserhöhung feststellen, obwohl er eine solche bei Bestrahlung von Schwefel beobachtete. H. Becquerel[1]) stellte eine Erhöhung der Leitfähigkeit des Paraffins unter dem Einfluß von Ra-Strahlen fest, Chr. Roos[2]) erhielt dasselbe Resultat bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen. Da aber Becker[3]) fand, daß bei Glimmer und Schellack nur die γ-Strahlung eine Erhöhung der Leitfähigkeit bewirkte und dieser Effekt durch ein dünnes, zwischen Paraffin und Ra-Präparat geschobenes Bleiblech wieder aufgehoben werden konnte, scheint es zunächst nicht selbstverständlich, daß die γ-Strahlen eine Leitfähigkeitsänderung im Paraffin bewirken. Durch gleichzeitiges Auftreten von β-Strahlung und einer dadurch bewirkten Elektrisierung des Präparats könnte eine Leitfähigkeitsänderung durch Bestrahlung vorgetäuscht werden. A. Becker[3]) kam zu dem Resultat, daß die Leitfähigkeit den Isolatoren, darunter auch dem Paraffin, von den Kathodenstrahlen erteilt wird.

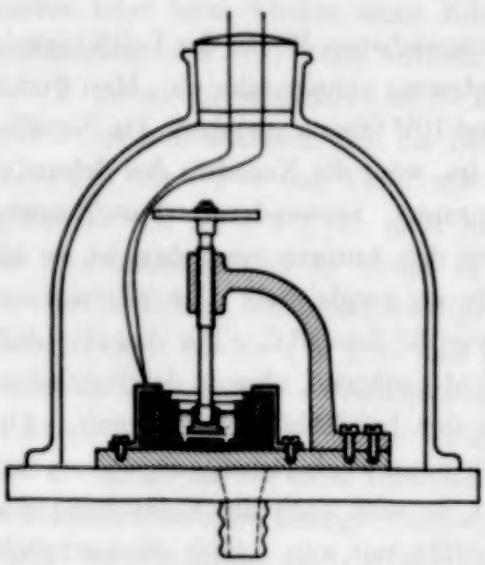


Fig. 1.

Herstellung des Präparats. Das zur Messung verwendete Paraffinpräparat wurde mit größtmöglicher Sorgfalt hergestellt. Eine kleine Menge Paraffin wurde unter dem Rezipienten bei elektrischer Heizung geschmolzen und solange im Vakuum gelassen, bis aus der Schmelze keine Luftblasen aufstiegen. Hernach wurde Luft eingelassen, der Rezipient abgehoben und mit Hilfe einer zweckmäßigen Vorrichtung im geschmolzenen Paraffin die Elektrodendistanz eingestellt.

Nachdem dies geschehen war, kam die Einstellvorrichtung mit dem darin befindlichen Paraffinpräparat wieder unter den Rezipienten und das bereits etwas erstarrte Paraffin wurde abermals geschmolzen, um die durch das Einsenken der Elektroden in die Schmelze mitgeführten Luftbläschen sicher zu entfernen. Der ganze Erstarrungsprozeß vollzog sich im Vakuum und das Paraffinpräparat wurde erst knapp vor der Messung aus dem Rezipienten entfernt. Die Einstell- und Schmelzvorrichtung zeigt Fig. 1.

---

[1]) H. Becquerel, C. R. **136**, 1173, 1903.
[2]) Ch. Roos, ZS. f. Phys. **36**, 220, 1926.
[3]) A. Becker, Ann. d. Phys. **12**, 124, 1903.

Sie besteht aus einem kleinen, oben offenen Messingzylinder, dessen Mantel mit Cekasdraht bewickelt ist. Auf dem Boden dieses Zylinders wird eine Al-Elektrode in Form einer kleinen Scheibe, deren Durchmesser 8 mm beträgt, so gelegt, daß sie exakt unter die zweite obere Elektrode zu liegen kommt. Man dreht zu diesem Zwecke den Träger der oberen Elektrode so lange abwärts, bis sich beide Elektroden berühren. Hernach wird die untere, frei bewegliche Elektrode in Deckstellung mit der oberen gebracht. Die obere Elektrode hat ebenfalls einen Durchmesser von 8 mm. Ist die richtige Elektrodeneinstellung erreicht, dann wird die obere Elektrode wieder gehoben und es erfolgt der Einsatz des als Schutzring dienenden Messingzylinders, welcher oben offen ist und einen durchlochten Boden besitzt. Der Lochdurchmesser beträgt ungefähr 10 mm, so daß zwischen Schutzring und Elektrodenrand eine Distanz von 1 mm erhalten bleibt. Die Elektrodendistanz wurde zunächst annähernd nach Schraubengang-höhe eingestellt und die genaue Entfernung mit Hilfe der Kapazitäts-messung des Präparates bestimmt. Die Stellschraube ist in die obere Elektrode eingeschraubt. Nach Erstarrung des Präparats sitzt die Elektrode im Paraffin fest und kann durch Drehung des Schraubenkopfes von der Spindel abgeschraubt werden. Es sei noch erwähnt, daß die untere Elektrode und der Schutzringzylinder auf einem Glimmerblättchen aufliegen. Es würde sonst das Paraffinpräparat am Boden der Heizspule nach dem Erstarren haften und könnte nicht herausgehoben werden. Das Glimmer-blättchen wurde vor der Messung abgelöst und die Oberfläche des zwischen Schutzring und Elektrode bestehenden Paraffinringes mit einem Quarz-blättchen abgeschabt, um eine eventuell noch vorhandene Verunreinigung des Paraffinringes von Seite der Glimmeroberfläche zu entfernen. Nach Beendigung der Messungen wurde eine der Elektroden abgehoben und das Präparat mit einer scharfen dünnen Klinge senkrecht zur Elektrodenoberfläche entzwei-geschnitten. Es zeigte sich jedesmal, daß das Präparat frei von Luftblasen war und die Elektroden satt aufgesessen sind. Die Präparate wurden aus reinstem Paraffin vom Schmelzpunkt 50 $\pm$ 1° C hergestellt.

Fig. 2.

Versuchsanordnung und Meßmethode. Das Paraffinpräparat wurde in der Form, wie es Fig. 2 zeigt, in den Meßapparat gebracht, nachdem vorher die Elektroden mit Zuleitungen versehen worden waren. Der Meß-apparat besteht aus zwei Bernsteinstützen, welche verstellbare Elektroden tragen, wie dies in Fig. 3 zu sehen ist. Eine derselben ist federnd angeordnet. Bei Messungen an Paraffin wurde ein direktes Einklemmen des Präparates zwischen die Elektroden unterlassen, um auch kleinste Drucke zu ver-

meiden. Die Zuleitungen des Paraffinpräparats wurden in die Metallklemmen der Bernsteinstützen eingeklemmt. Über diese Vorrichtung wurde ein geerdeter Schutzzylinder aus Cu-Blech gestülpt, dessen Mantel zwei diametral liegende Schlitze besitzt, um das Paraffinpräparat einerseits mit dem Elektrometer, andererseits mit der Spannungsquelle oder mit der Erde verbinden zu können. Auf dem Boden eines zweiten unteren Schutzzylinders waren drei Schälchen mit metallischem Na zur Trocknung der Luft aufgestellt. Die Zuführungen zum Elektrometer und zu einem ihm parallelgeschalteten Meßkondensator nach Gerdien, der für die Kapazitätsbestimmung des Präparats und des Elektrometers verwendet wurde, waren sorgfältigst durch gut geerdete Messingrohre von 2 cm Durchmesser abgeschirmt. Als Meßinstrument diente ein Quadrantenelektrometer, welches samt dem Erdungsschlüssel in einem geerdeten Zinkblechkasten untergebracht war. Seine Voltempfindlichkeit betrug 825 partes pro Volt, bei 94 Volt Nadelspannung und einer Fadenstärke von 0,01 mm. Das Elektrometer wurde in Quadrantenschaltung verwendet. Der Faden war aus Platin. Die Ausschläge waren symmetrisch. Sämtliche notwendige Spannungen wurden Anodenbatterien entnommen. Das Elektrometer wurde nach Bedarf, zumindest aber vor und nach jeder Meßreihe, geeicht, und zwar in dem Skalenintervall, das für die Ausschläge in Betracht kam. Dazu wurde eine ständige Anordnung mit Potentiometerschaltung über Präzisionsstöpselrheostate aufgestellt. Die zur Eichung benutzte Spannung wurde einem 4 Volt-Akkumulator entnommen und die an das Elektrometer angelegte Spannungsgröße mit Hilfe eines Präzisions-Drehspuleninstruments von der Empfindlichkeit $2 \cdot 10^{-4}$ Amp. bestimmt. Die Messungen wurden bei 21 und 22° C ausgeführt. Die Zimmertemperatur schwankte zwischen diesen beiden Werten um Zehntelgrade. Von Bialobjeski[1]) liegen Messungen der Leitfähigkeit des Paraffins bei verschiedenen

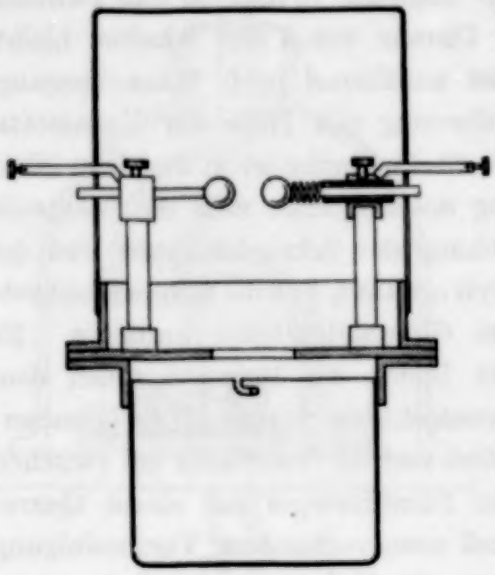


Fig. 3.

[1]) T. Bialobjeski, C. R. **149**, 120, 1909; **149**, 279, 1909; Le Rad. **7**, 48, 76, 1910.

Temperaturen vor. Er gibt bei 20° C einen Stromwert von $0{,}6 \cdot 10^{-4}$ stat. Einheiten, bei 60° C einen solchen von $0{,}8 \cdot 10^{-4}$ stat. Einheiten an. Erst von 60° C an, also in der Nähe des Schmelzpunktes, werden die Unterschiede größer. Somit sind die bei den eigenen Messungen auftretenden Temperaturschwankungen nicht von Bedeutung. Die Messung wurde derart ausgeführt, daß die Zeit an der Stoppuhr abgestoppt wurde, in welcher sich das Elektrometer über das Paraffinpräparat zu einem bestimmten Wert auflud. Hernach wurde das ganze System immer wieder geerdet. Mit dem Elektrometer wurde auch gleichzeitig der bereits erwähnte, ihm parallel geschaltete Meßkondensator nach Gerdien aufgeladen. Dadurch wurde zwar die Ladungsempfindlichkeit des Elektrometers herabgesetzt, doch hatte man den Vorteil, daß für die Kapazitätsmessungen nichts geändert werden mußte, so daß bei jeder Art der vorgenommenen Messungen die Kapazitätsverhältnisse mit Rücksicht auf die Zuleitungen streng erhalten blieben. Vor jeder Messung wurden die Isolationen sämtlicher Bestandteile der Anordnung überprüft. Als Isolatoren wurden nur echte klare Bernsteine verwendet. Zwecks Isolationsprüfung wurde das ganze System vom Gerdienschen Kondensator aus durch Influenzierung aufgeladen und der Spannungsabfall am Elektrometer beobachtet. War das Resultat zufriedenstellend, dann wurde erst das Paraffinpräparat eingelegt und abermals die gesamte Isolation geprüft. Dabei zeigte sich ein Spannungsabfall von weniger als 10^{-3} Volt pro Minute. Somit ist die Isolation als gut zu werten. Die Kapazitätsbestimmung des Präparats wurde so vorgenommen, daß das Elektrometer mit einer bestimmten Ladung von dem Gerdienschen Kondensator bekannter Kapazität beschickt wurde und diese durch eine gleich große, aber entgegengesetzte Ladung vom Paraffinpräparat her, das einen kleinen Paraffinkondensator vorstellt, kompensiert. Es ist dann $C_x \cdot v_1 = C_g \cdot v_2$, wenn C_x die Kapazität des Paraffinpräparats und C_g die bekannte, nach Wahl einstellbare Kapazität des Gerdienschen Kondensators bedeutet.

Die Bestrahlung wurde entweder mit Röntgenstrahlen oder mit γ-Strahlen vorgenommen. Dazu diente ein Glühkathodenrohr, welches zu diesem Zwecke mit 82 kV und 4 Milliamp. betrieben wurde. Zur Bestrahlung mit γ-Strahlen wurde mir vom Wiener Radiuminstitut ein Radiumpräparat von 31 mg zur Verfügung gestellt. Zunächst wurde von jedem Paraffinpräparat die Dauerleitfähigkeit bestimmt und hernach dasselbe zur Bestrahlung gegeben. Bei Röntgenbestrahlung betrug die Distanz zwischen Fokus und Meßpräparat 39 cm. Die Bestrahlungsdauer war eine halbe Stunde. Bei γ-Bestrahlung wurde das Ra-Präparat, welches

eingekapselt war, auf die eine Al-Elektrode, welche noch von einem 0,4 mm starken Cu-Blech überdeckt war, aufgelegt und 65 Stunden lang bestrahlt.

Der Schmelzpunkt des verwendeten Paraffins wurde erst dann bestimmt, wenn dasselbe nach dem bereits mitgeteilten Verfahren für die Messung präpariert worden war. Das Schälchen mit dem Paraffin und einer Eprouvette, in welche ein Thermometer eintauchte, wurde in ein Wasserbad eingehängt und das Wasserbad bis zum Schmelzen des Paraffins erhitzt. Das Thermometer war in Zehntelgrade geteilt. Hierauf wurde das Paraffin aus dem Schälchen in die Eprouvette gegossen und das Wasserbad durch kaltes Wasser ersetzt, wodurch das Paraffin zum Erstarren gebracht wurde. Um den Ablesefehler am Thermometer möglichst gering zu halten, wurde eine lange und weite Eprouvette gewählt und diese vollauf mit Paraffin gefüllt, so daß ein großer Teil des Thermometers in Paraffin vollständig eingebettet war. Das Wasserbad wurde wieder langsam erhitzt und der Anstieg des Thermometers beobachtet. Dabei zeigte sich, daß bei 49° C das Steigen sich ganz auffallend verlangsamte und erst nach 51° C dasselbe wieder schneller wurde. Es ist daher kein streng fixierter Schmelzpunkt, sondern ein Intervall zu beobachten, in welchem das Schmelzen vor sich geht. Dies ist dadurch erklärlich, daß Paraffin ein Gemisch von festen Kohlenwasserstoffen ist.

Versuchsergebnisse. Das Paraffinpräparat I wurde auf die bereits beschriebene Weise hergestellt und die Schaltung derart vorgenommen, daß bei demselben die Volumenleitfähigkeit und Oberflächenleitfähigkeit gleichzeitig bestimmt wurden. Die dabei gemessenen Werte sind in Tabelle 1 mitgeteilt.

Tabelle 1 (Aufladung).

Paraffinpräparat I (vor der Bestrahlung), Spannung 180 Volt, *Temperatur* 21° C.

t	I	$I \cdot 10^{14}$	Anmerkung
5	1,04	15,98	Voltempfindlichkeit des Elektrometers: 1 pars $= 1{,}2 \cdot 10^{-3}$ Volt.
10	0,81	12,45	
15	0,79	12,14	Kurve *A*, Fig. 4.
20	0,76	11,68	t bedeutet die Zeit in Minuten nach Anlegen der Spannung.
30	0,69	10,61	
40	0,63	9,68	I in Skalenteilen pro Sekunde.
50	0,62	9,53	$I \cdot 10^{-14}$ in Ampere.
85	0,55	8,45	
105	0,52	7,99	
125	0,51	7,92	
135	0,49	7,53	
150	0,49	7,58	
440	$0{,}40_3$	6,19	
480	$0{,}40_5$	6,22	

Paraffinpräparat I (Entladung).

t	I	$I \cdot 10^{14}$	Anmerkung
3	0,91	13,99	t bedeutet die Zeit in Minuten nach Abschaltung der Spannung. Kurve A', Fig. 4.
5	0,57	8,76	
7	0,42	6,46	
9	0,35	5,38	
12	0,27	4,15	
15	0,21	3,23	
20	0,16	2,46	
25	0,13	2,00	
30	0,10	1,54	
35	0,09	1,38	
40	0,07	1,08	
60	0,03	0,46	

Die Messung wurde bei 180 Volt Spannung und 21° C ausgeführt. Die Elektrometerempfindlichkeit betrug 830 partes für 1 Volt. Bei diesem Präparat konnte der spezifische Widerstand nicht angegeben werden, da die Volumenleitfähigkeit nicht bestimmt wurde. Davon wurde deshalb abgesehen, weil bereits H. Neumann[1]) bei Paraffinmessungen die Beobachtung gemacht hat, daß bei mehrfacher Beanspruchung des Präparats die Leitfähigkeit abnimmt. Scheinbar wird durch Anlegen eines elektrischen Feldes eine Reinigung des Materials bewirkt. Es wurde an ein und demselben Paraffinpräparat immer nur die Aufladung gemessen, dann nach Abschaltung des elektrischen Feldes der Entladestrom verfolgt und hierauf das Präparat zur Bestrahlung gegeben. Nach der Bestrahlung wurden wieder Aufladung und Entladung bestimmt. Die Messung des Paraffinpräparats I wurde nicht bis zum Eintritt der

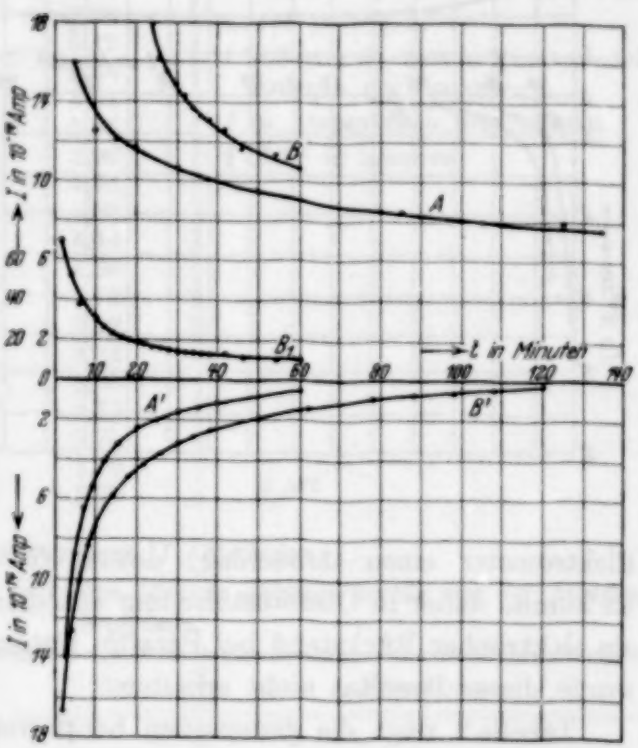


Fig. 4.

[1]) H. Neumann, ZS. f. Phys. **45**, 717, 1927.

Dauerleitfähigkeit verfolgt, da zunächst bloß qualitativ eine Beeinflussung der Leitfähigkeit durch Röntgenbestrahlung festgestellt werden sollte. Daß eine solche auftritt, ist aus der Tabelle 1 und aus den Kurven *A* und *B* der Fig. 4 ersichtlich. Aus den Messungen vor der Bestrahlung errechnet man einen Widerstand *R* zu $2{,}9 \cdot 10^{15}$ Ohm. Dieser Widerstand ist aber aufzufassen als Gesamtwiderstand zweier Parallelwiderstände, von denen der eine bei der Oberflächenleitung, der andere bei der Volumenleitung wirksam ist. *R* würde bedeutend größer ausfallen, wenn man seine Größe aus der Dauerleitfähigkeit bestimmt hätte. Da das *R* aus Oberflächen- und Volumenwiderstand gebildet ist, so wird der Volumenwiderstand sicher größer sein als $2{,}9 \cdot 10^{15}$ Ohm und daher würde sich auch der spezifische Widerstand dieses Präparates ganz bedeutend größer errechnen, als der angegebene Wert für *R*. Nachdem das elektrische Feld abgeschaltet worden war, wurde die sonst spannungsführende Elektrode des Präparats geerdet. Dabei zeigte das Elektrometer einen Ausschlag, dessen Größe mit der Zeit abnahm. Es konnte daher in Übereinstimmung mit den Messungen H. Neumanns[1]) ein elektrischer Rückstand bei Paraffin festgestellt werden. Von Arons[2]) wurde dieses Resultat nicht erhalten.

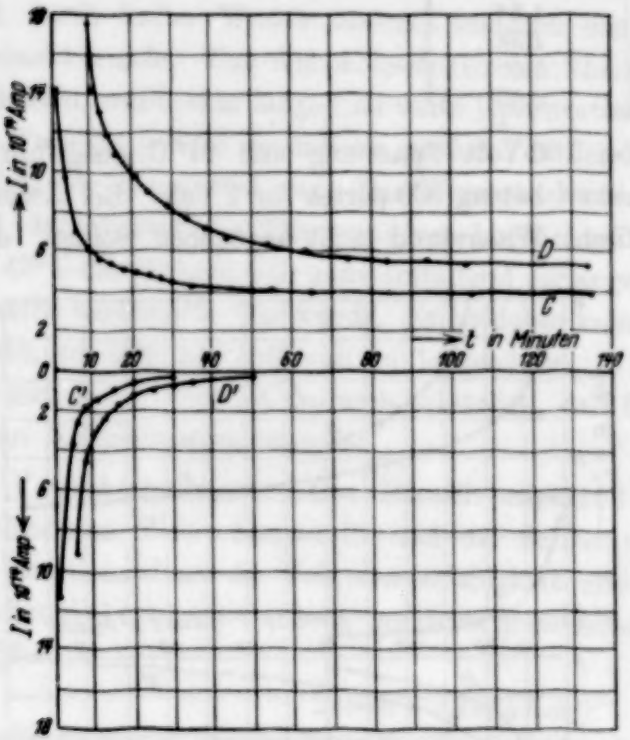


Fig. 5.

Tabelle 2 zeigt die gemessenen Stromwerte des Paraffinpräparates I, nachdem es durch eine halbe Stunde den Strahlen eines Röntgenrohres, das mit 82 kV und $4 \cdot 10^{-3}$ Amp. betrieben wurde, ausgesetzt worden war. Es wurden die Einwirkungen einer Röntgen- oder radioaktiven Strahlung auf das Präparat bei den vorliegenden Untersuchungen niemals während

[1]) H. Neumann, l. c.
[2]) L. Arons, Wied. Ann. **35**, 291, 1888.

der Bestrahlung, sondern immer erst nach derselben gemessen. Um jede Ionisierung der Luft im Meßraum auszuschließen und damit eine Hauptfehlerquelle für die Messungen zu vermeiden, erfolgte die Bestrahlung des Präparats nicht im Meßapparat. Ist nach der Bestrahlung noch eine Einwirkung derselben festzustellen, dann ist es selbstverständlich, daß eine solche in ganz bedeutend größerem Maße während der Bestrahlung stattfindet. Die Kurve *B* der Fig. 4 beinhaltet die Stromwerte der Messungen, die nach der Bestrahlung des Paraffinpräparates I mit Röntgenstrahlen beobachtet wurden. Sie liegen alle höher als die Werte der Kurve *A*.

Tabelle 2 (Aufladung).

Paraffinpräparat II (vor der Bestrahlung), Spannung 200 Volt, *Temperatur* 22° C.

t	I	$I \cdot 10^{14}$	Anmerkung
1	0,93	14,23	Voltempfindlichkeit des Elektrometers: 1 pars = $1{,}2 \cdot 10^{-3}$ Volt.
3	0,63	9,64	
6	0,46	7,04	Kurve *C*, Fig. 5.
9	0,40	6,12	
12	0,37	5,66	t bedeutet die Zeit in Minuten nach Anlegen der Spannung.
15	0,36	5,51	
18	0,33	5,05	I in Skalenteilen pro Sekunde.
21	0,32	4,90	$I \cdot 10^{14}$ in Ampere.
24	0,31	4,74	
27	0,30	4,59	
30	0,29	4,44	
35	0,28	4,28	
55	0,27	4,13	
65	0,26	3,98	
105	0,25	3,83	
135	0,25	3,83	
17 h 15 m	0,18	2,75	
18 15	0,18	2,75	
20 35	0,18	2,75	
21 0	0,18	2,75	

Paraffinpräparat II (Entladung).

Spannung wurde abgeschaltet und eine Minute nachher wurde mit der Messung begonnen.

t	I	$I \cdot 10^{14}$	Anmerkung
1	0,75	11,47	t bedeutet die Zeit in Minuten nach Abschalten der Spannung.
5	0,24	3,67	
6	0,17	2,60	Kurve *C'*, Fig. 5.
8	0,12	1,84	
11	0,09	1,38	
15	0,06	0,92	
20	0,04	0.61	
30	Ausschlag von der Größe des Elektrometerganges		

Kurve B' stellt die Entladung im Zustande nach der Bestrahlung dar. Da die Werte der Kurve B bedeutend höher liegen als jene der Kurve A, wurde nur ein Teil der Kurve B im Maßstabe der Kurve A gezeichnet und in einem zehnmal kleinerem Maßstabe das Gesamtbild der Kurve B

Tabelle 3 (Aufladung).

Paraffinpräparat I (nach der Bestrahlung), Spannung 180 Volt, *Temperatur* 21° C.

t	I	$I \cdot 10^{14}$	Anmerkung
2	4,55	69,93	t bedeutet die Zeit in Minuten nach Anlegen der Spannung.
4	3,41	52,41	
6	2,50	38,43	I in Skalenteilen pro Sekunde.
10	2,04	31,35	$I \cdot 10^{14}$ in Ampere.
12	1,72	26,44	
14	1,59	24,43	Die Messung wurde zwei Minuten nach der Bestrahlung mit Röntgenstrahlen begonnen.
16	1,39	21,36	
18	1,31	20,13	
20	1,20	18,44	Kurve B, Fig. 4.
22	1,16	17,83	
24	1,10	16,91	
26	1,05	16,14	
28	1,01	15,52	
30	0,96	14,76	
32	0,93	14,29	
34	0,89	13,68	
36	0,86	13,22	
38	0,85	13,06	
42	0,82	12,60	
46	0,75	11,53	
54	0,74	11,37	
60	0,69	10,61	

Paraffinpräparat I (nach der Bestrahlung), Entladung.
62 Minuten nach der Bestrahlung wurde die Spannung abgeschaltet.

t	I	$I \cdot 10^{14}$	Anmerkung
1	1,75	26,90	t bedeutet die Zeit in Minuten nach Abschalten der Spannung.
2	1,08	16,60	
4	0,83	12,70	I in Skalenteilen pro Sekunde.
6	0,66	10,14	$I \cdot 10^{14}$ in Ampere.
8	0,54	8,30	
10	0,48	7,38	Kurve B', Fig. 4.
14	0,38	5,84	
18	0,32	4,92	
22	0,28	4,30	
26	0,24	3,69	
30	0,21	3,23	
34	0,18	2,77	
38	0,16	2,46	
62	0,09	1,38	
78	0,06	0,92	
88	0,05	0,77	
98	0,04	0,61	
108	0,03	0,46	
118	0,02	0,31	

als Kurve B_1 wiedergegeben. Der Entladestrom wurde 62 Minuten nach der Bestrahlung gemessen.

Bei Paraffinpräparat II wurde die Volumenleitfähigkeit allein bestimmt und aus ihr und der gemessenen Kapazität des Präparats der spezifische Widerstand mit

$$\varrho = 1{,}9 \cdot 10^{16}\ \text{Ohm}$$

festgestellt. Die Messung erfolgte bei 22° C und 200 Volt Spannung. Die Kapazität des Präparats betrug 0,42 cm und wurde in der bereits angegebenen Weise bestimmt. Der Aufladestrom ist in Fig. 5 durch die Kurve C dargestellt, der Entladestrom durch die Kurve C'. Dieses Präparat wurde der Einwirkung von γ-Strahlen eines Ra-Präparats von 31 mg ausgesetzt, und zwar während einer Zeit von 65 Stunden. Das Radiumpräparat war eingekapselt und wurde direkt auf die Elektrode des Paraffinpräparats, welches zu diesem Zwecke aus dem Meßapparat herausgenommen worden war, aufgelegt. Hernach wurde wieder der Auflade- und Entladestrom bestimmt. Die dabei gefundenen Werte sind aus der Tabelle 2 und den Kurven D und D' zu entnehmen.

Tabelle 4 (Aufladung).
Paraffinpräparat II (nach der Bestrahlung).
Spannung 200 Volt, *Temperatur* 22° C.

t	I	$I \cdot 10^{14}$	Anmerkung
20 sec	4,69	70,54	t bedeutet die Zeit in Minuten nach Anlegen der Spannung.
1 m 20 sec	2,89	43,47	I in Skalenteilen pro Sekunde.
3 20	1,96	29,48	$I \cdot 10^{14}$ in Ampere.
4 20	1,67	25,12	Elektrometerempfindlichkeit 1 pars $= 1{,}18 \cdot 10^{-3}$ Volt.
5 20	1,45	21,81	Kurve D, Fig. 5.
6 20	1,33	20,00	
8 20	1,16	17,43	
10 20	0,94	14,14	
12 20	0,87	13,08	
14 20	0,79	11,88	
16 20	0,72	10,83	
21 20	0,65	9,78	
24 20	0,59	8,87	
29 0	0,55	8,27	
34 0	0,51	7,67	
39 0	0,48	7,22	
44 0	0,44	6,62	
54 0	0,42	6,32	
64 0	0,40	6,02	
74 0	0,37	5,56	
84 0	0,37	5,56	
94 0	0,37	5,56	
104 0	0,36	5,41	
114 0	0,35	5,26	
124 0	0,35	5,26	

Paraffinpräparat II (Entladung) (nach der Bestrahlung).

t	I	$I \cdot 10^{14}$	Anmerkung
5	3,33	50,08	Kurve D', Fig. 5.
6	0,60	9,02	t bedeutet die Zeit in Minuten nach Abschalten der Spannung.
8	0,30	4,51	
10	0,21	3,16	
13	0,16	2,41	
16	0,11	1,65	
20	0,08	1,20	
25	0,07	1,05	
30	0,05	0,75	
35	0,03	0,45	
50	0,02	0,30	
65	Ausschlag von der Größe des Elektrometerganges		

Die Messung wurde vor der Bestrahlung bis zum Auftreten der Dauerleitfähigkeit verfolgt und aus derselben wurde der spezifische Widerstand ermittelt. Es konnte eine Leitfähigkeitserhöhung als Folge der Bestrahlung mit γ-Strahlen festgestellt werden. Auch bei diesem Präparat zeigte sich das Vorhandensein eines elektrischen Rückstandes.

Deutung der Versuchsergebnisse. Bezüglich der Einwirkung radioaktiver Strahlung auf die Leitfähigkeit des Paraffins sind die Arbeiten von Becquerel[1]), Bialobjeski[2]) und H. Neumann[3]) in Betracht zu ziehen. Von diesen drei Autoren stellen die beiden erstgenannten eine Leitfähigkeitserhöhung fest, während H. Neumann[3]), obwohl er mit gleicher Präparatstärke wie Bialobjeski[2]) die Untersuchungen ausführte, dies nicht beobachten konnte. Auch an Bernstein konnte H. Neumann[3]) keine Leitfähigkeitserhöhung feststellen. Ich ließ derartige Untersuchungen an Bernsteinen von H. Bondy[4]) ausführen und legte Wert darauf, daß dieselben mit stärkerem Ra-Präparat (73 mg Ra-Chlorid) und bei sorgfältiger Konstanthaltung der Temperatur ausgeführt wurden. Letzteres wurde dadurch erreicht, daß der Meßapparat in einen Thermostat eingehängt wurde, dessen Temperatur mit Hilfe eines Toluolregulators auf einem bestimmten Wert erhalten werden konnte. Die Temperaturschwankungen betrugen $\pm 0{,}01^0$ C. Es konnte an Bernsteinen eine Leitfähigkeitserhöhung festgestellt werden, doch zeigte sich, daß dieselbe haupt-

[1]) H. Becquerel, l. c.
[2]) Bialobjeski, l. c.
[3]) H. Neumann, l. c.
[4]) H. Bondy, Dissertation aus dem I. Physikalischen Institut der Universität Wien 1931.

sächlich durch die mit den γ-Strahlen gleichzeitig auftretenden β-Strahlen bewirkt wird. Nähere Angaben der Einwirkung radioaktiver Strahlen auf Bernstein sind der Dissertation von H. Bondy[1]) zu entnehmen. Ich will hier nur bemerken, daß ich bei Wiederholung der von Laimböck[2]) ausgeführten Untersuchungen an Piezoquarzen als Folge radioaktiver Bestrahlung eine Elektrisierung durch β-Strahlen nachweisen konnte. Dabei hatte ich das gleiche Ra-Präparat zur Verfügung, das ich für die Bernsteinuntersuchungen verwenden ließ. Wäre bei der Bestrahlung des Paraffins auch eine Elektrisierung eingetreten, dann müßte sich dies durch eine Aufladung des Elektrometers bemerkbar machen, die dann auftritt, wenn man die Elektrode des Paraffinpräparates, die sonst an Spannung liegt, mit der Erde verbindet und das Elektrometer enterdet. Natürlich muß dies geschehen, bevor man Spannung nach der Bestrahlung anlegt. Ferner müßte bei Elektrodenvertauschung der Elektrometerausschlag in entgegengesetzter Richtung erfolgen. Dies war aber bei den bestrahlten Paraffinpräparaten nicht festzustellen. Möglicherweise liegt dies an der Präparatstärke und der sowohl für die Bernsteinmessungen als auch für die Messungen am Piezoquarz verwendeten dünnen Elektroden, welche aus Folien von 0,05 mm bestanden. Für die Paraffinbestrahlung wurden bloß 31 mg Ra-Chlorid verwendet. Die Elektroden waren aus Aluminium hergestellt, deren Stärke 1 mm betrug. Es kann demnach mit Sicherheit festgestellt werden, daß es sich bei vorliegenden Untersuchungen haupt-

Tabelle 5.

Anormaler Aufladestrom des Paraffinpräparates II (vor der Bestrahlung).

t	$I \cdot 10^{14}$	Anmerkung
1	11,48	t bedeutet die Zeit in Minuten nach Anlegen der Spannung.
3	6,89	
6	4,29	$I \cdot 10^{14}$ in Ampere.
9	3,37	
12	2,91	
15	2,76	
18	2,30	
21	2,15	
24	1,99	
27	1,84	
30	1,69	
35	1,53	
55	1,38	
65	1,23	

[1]) H. Bondy, l. c.

[2]) J. Laimböck, Mitt. a. d. Inst. f. Radiumforsch. Nr. 221a, 1928.

sächlich um einen durch die Bestrahlung bewirkten Ionisierungsvorgang handelt. Wenn gleichzeitig eine Elektrisierung durch β-Strahlung auftritt, dann ist sie so gering, daß die Empfindlichkeit der hier verwendeten Meßmethode nicht mehr ausreichend ist, um sie festzustellen.

Der anormale Ladungsstrom kann aus den gemessenen Stromwerten bestimmt werden, indem man die Dauerleitfähigkeit davon in Abzug bringt. Die so gefundenen Werte sind in Tabelle 5 wiedergegeben.

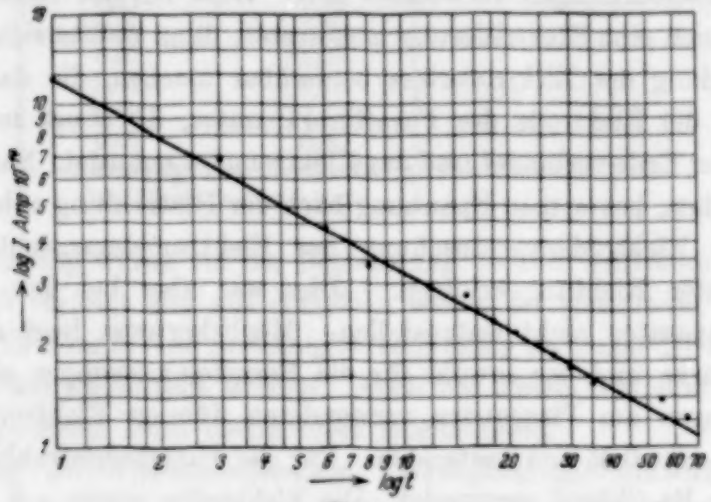


Fig. 6.

Der Verlauf des anormalen Ladungsstromes kann durch die Kohlrauschsche[1]) Beziehung

$$y = B \cdot t^{-n}$$

dargestellt werden. Eine zweite Möglichkeit der Darstellung ist durch die Gleichung

$$y = B_1 \cdot e^{-a_1 t} + B_2 \cdot e^{-a_2 t} + B_3 \cdot e^{-a_3 t} + \cdots$$

gegeben, welche von E. Schweidler[2]) aus der Erweiterung der Pellatschen[3]) Theorie gewonnen wurde. In den Fig. 6 und 7 wurde der anormale Ladestrom des Paraffinpräparats II einerseits nach der Formel von Kohlrausch, andererseits nach jener von Schweidler zur Darstellung gebracht.

Roos[4]) konnte bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen keine Nachwirkung feststellen. Bei den vorliegenden Untersuchungen ließ sich aber stets eine Leitfähigkeitserhöhung noch nachweisen, nachdem die Bestrahlung

---

[1]) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. **91**, 56, 1854.
[2]) E. Schweidler, Ann. d. Phys. **24**, 711, 1907.
[3]) H. Pellat, Journ. de phys. **9**, 422, 1900.
[4]) Ch. Roos, l. c.

beendet worden war. Diese Nachwirkung hielt weitaus über die Zeit des Eintretens der Dauerleitfähigkeit an. Die Bestrahlung mit Ra-Chlorid wurde in demselben Raume vorgenommen, in dem sich die Meßanordnung befand, um das Paraffinpräparat nicht anderen Temperaturen aussetzen zu müssen. Würde man dies nicht berücksichtigen, dann müßte man auch noch einige Zeit mit der Messung warten, bis das Paraffinpräparat wieder dieselbe Temperatur, wie sie vor der Bestrahlung vorhanden war, an-

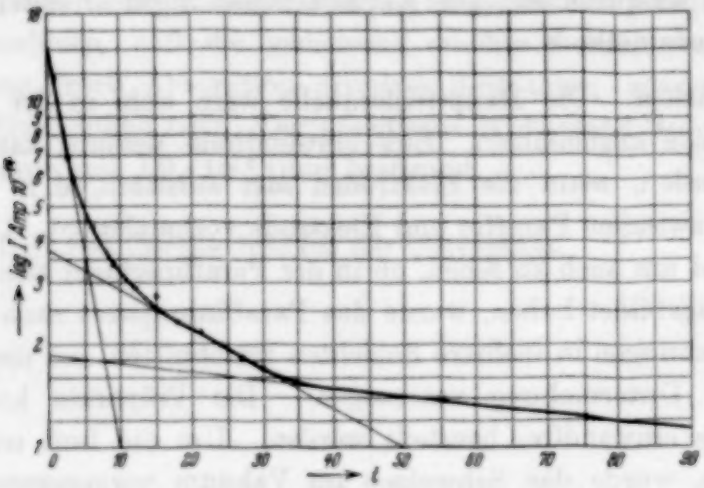


Fig. 7.

genommen hat. Um das Meßpräparat nicht der Luftfeuchtigkeit aussetzen zu müssen, wurde die radioaktive Bestrahlung in einem Exsikkator vorgenommen, in welchem sich metallisches Natrium zur Trocknung befand. Die Anordnung gestattete eine möglichst rasche Wiedereinstellung des Paraffinpräparates in die Meßapparatur. Wie lange die Nachwirkung der durch die Bestrahlung erhöhten Dauerleitfähigkeit anhält, wird wohl von der Ionenbeweglichkeit und ihrer Wiedervereinigung abhängen. Jedenfalls kann man aus der Fig. 5 entnehmen, daß die Kurve D, welche den Verlauf des Stromes nach der Bestrahlung darstellt, noch zu einer Zeit, zu welcher nach Kurve C der anormale Ladestrom abgeklungen ist, höher liegt als Kurve C. Bialobjeski fand für festes Paraffin $(u_1 + u_2) = 1{,}4 \cdot 10^{-7} \frac{\text{cm/sec}}{\text{Volt/cm}}$, das sind 0,000042 stat. Einheiten.

Vergleich der Meßmethoden. Die exakteste und empfindlichste Meßmethode wurde von H. Neumann zur Leitfähigkeitsbestimmung des Paraffins und zur Prüfung eines Bestrahlungseffektes verwendet. Er benutzte ein Hoffmannelektrometer, welches eine Ladungsempfindlichkeit von größenordnungsmäßig 10^{-15} Coulomb hatte. Das von ihm verwendete

Ra-Präparat war bloß 1 mg. Für die vorliegenden Untersuchungen wurde ein Quadrantenelektrometer verwendet mit der Ladungsempfindlichkeit von der Größenordnung 10^{-14} Coulomb. Die Empfindlichkeit der von mir benutzten Anordnung ist somit um eine Zehnerpotenz geringer, als die der H. Neumannschen[1]). Es wurde jedoch die Bestrahlung mit einem Ra-Präparat von 31 mg vorgenommen. Wie die Versuchsresultate zeigen, war die Elektrometerempfindlichkeit ausreichend, um den Einfluß der Bestrahlung festzustellen. Die Kapazitätsmessungen erfolgten durch eine Kompensationsmethode.

Fehlerquellen. Die Hauptfehlerquelle wäre wohl in der Anbringung der Elektroden anzunehmen. Eine einwandfreie Messung kann nur dann gemacht werden, wenn die Elektroden satt aufsitzen, d. h. wenn keine Luftschicht zwischen Paraffin und Elektrode vorhanden ist. Um dies festzustellen und um auch zu sehen, ob in der Paraffinschicht sich keine Luftbläschen ausgebildet haben, wurde das Paraffinpräparat nach Vollendung der Untersuchungen in mehrere Schichten zerschnitten und dieselben einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Die Präparate konnten diesbezüglich als einwandfrei beurteilt werden. Um die Luft möglichst gut auszutreiben, wurde das Schmelzen im Vakuum vorgenommen. Gegen elektrische Störungen von außen waren sämtliche Zuleitungen in geerdeten metallischen Schutzröhren geführt. Zur Vermeidung der Luftionisation im Meßapparat wurde die Bestrahlung außerhalb der Meßapparatur vorgenommen und bloß die Nachwirkung der Bestrahlung untersucht. Die Luftfeuchtigkeit wurde durch metallisches Natrium weggebracht. Für die Messungen wurden nur neue Anodenbatterien verwendet. Die Temperatur schwankte im Intervall von 21 bis 22° C um Zehntelgrade. Nach Messungen von Bialobjeski[2]) sind derlei Schwankungen für die Änderung der Leitfähigkeit noch nicht ausschlaggebend. Isolation und Elektrometergang wurden bereits früher besprochen.

Zusammenfassung. Es wurde der spezifische Widerstand von Paraffin, dessen Schmelzpunkt $50 \pm 1°$ C betrug, bestimmt und die Einwirkung von Röntgen- und radioaktiver Strahlung auf denselben untersucht. Dabei zeigte sich, daß eine Leitfähigkeitserhöhung sowohl als Folge der Röntgenbestrahlung als auch der γ-Bestrahlung eintritt. Die ionisierende Wirkung der letzteren ist bekanntlich auf die durch sie erzeugte sekundäre β-Strahlung zurückzuführen. Die Untersuchungen wurden nicht während, sondern

[1]) H. Neumann, l. c.
[2]) T. Bialobjeski, l. c.

nach der Bestrahlung gemacht, da die Nachwirkung der Bestrahlung ausreichend war, um mit der gegebenen Anordnung eine Änderung der Leitfähigkeit festzustellen. Dadurch war es auch möglich, jede störende, durch die Bestrahlung bewirkte Luftionisation zu vermeiden. Eine Elektrisierung durch β-Strahlen konnte bei den Paraffinpräparaten nicht festgestellt werden. Diesbezüglich ist zu bemerken, daß die Al-Elektrode 1 mm stark gewählt wurde, und auf derselben zur Anbringung der Zuleitung ein 0,4 mm starkes Cu-Blech befestigt war. Das Ra-Präparat war gekapselt. Es ist daher anzunehmen, daß die gemessene erhöhte Leitfähigkeit nicht als Elektrisierung durch Absorption primärer β-Strahlen, sondern als Ionisierung in Erscheinung tritt. Der spezifische Widerstand des verwendeten Paraffins wurde mit $1{,}9 \cdot 10^{16}$ Ohm bestimmt.

Wien, I. Physikalisches Institut der Universität.

Zur Theorie des Ferromagnetismus.

Von **Tokutarô Hirone** und **Tadayosi Hikosaka** in Sendai, Japan.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 21. August 1931.)

Die Heisenbergsche Theorie des Ferromagnetismus wurde verbessert, indem man an Stelle der Gaußschen Termenverteilungsform in jedem Termsystem, auf welcher seine Theorie aufgebaut wurde, eine allgemeinere Verteilung annahm. Aus dieser verbesserten Theorie ergibt sich, daß die Bedingungen für die Anzahl der benachbarten Atome und die Größe der Austauschenergie zur Entstehung des Ferromagnetismus etwas verschieden von den Heisenbergschen sind und die Magnetisierbarkeit stark von der Anzahl der Atome, die miteinander gekoppelt sind und ein geschlossenes System im Kristall — Elementarkomplex — bilden, beeinflußt wird. Die Beziehung zwischen Magnetisierung und Temperatur stimmt mit dem Experiment gut überein.

W. Heisenberg[1]) ist in seiner Theorie des Ferromagnetismus zu einigen interessanten Schlüssen in bezug auf die Bedingungen des Ferromagnetismus gelangt: 1. die Anzahl z der direkt benachbarten Atome im Kristall um einen Gitterpunkt: $z \geq 8$, 2. das Austauschintegral J_0: $J_0 > \frac{kT}{2}$ und 3. die Hauptquantenzahl n des Valenzelektrons: $n \geq 3$. Aber die von ihm annäherungsweise aufgestellte Annahme der Gaußschen Form der Termenverteilung in jedem System ist schon bei einer noch nicht zu tiefen Temperatur nicht mehr geeignet und hat ihn zu einem unrichtigen Ergebnis geführt[2]). Deshalb ist es wünschenswert, zu erkennen, wie stark die Bedingungen des Ferromagnetismus auch von der angenommenen Verteilungsform beeinflußt werden. L. Bloch[3]) schlug eine Theorie vor, die einzelnen Energieniveaus des Termsystems explizit zu berechnen, welche zum großen Spin gehören, und die Magnetisierung für tiefe Temperaturen zu erforschen. E. C. Stoner[4]) versuchte eine Modifikation der Heisenbergschen Theorie, da er glaubt, daß der Grund für die Abweichung der Heisenbergschen Resultate von der Erfahrung von der „gruppentheoretischen Behandlung des Kristalles als Ganzes" herrühre. Dem können wir uns aber nicht anschließen.

Wir wollen unten zeigen, daß der störende Einfluß der Gaußschen Verteilung aus ihrer ins Unendliche laufenden Form entstanden ist. Es

---

[1]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **49**, 619, 1928.
[2]) Ebenda **49**, 631, 1928, oder unsere Fig. 3.
[3]) L. Bloch, ebenda **61**, 206, 1930.
[4]) E. C. Stoner, Phil. Mag. **10**, 27, 1930.

ist physikalisch klar, daß alle Terme in einem ganz bestimmten Bereich liegen und seine Breite im allgemeinen wohl nicht so groß wie die Schwerpunktsenergiedifferenz verschiedener Systeme ist.

In der Tat ist die Wurzel des mittleren Schwankungsquadrats oder die mittlere Verschiebung der Terme eines Systems von ihrem Schwerpunkt in den meisten Fällen gegen den Schwerpunktsabstand verschiedener Systeme von der Größenordnung $\frac{1}{\sqrt{n}}$ (siehe unten).

In vorliegender Arbeit wollen wir dies Problem ganz allgemein behandeln, ohne irgendeine weitere Annahme über die Gestalt der Termenverteilung aufzustellen als die einzige, daß die gesamte Breite der Termenverteilung eines Systems von der oben erwähnten mittleren Verschiebung nicht zu sehr verschieden ist, und daß sich die Formen der Termenverteilung von System zu System nicht so rasch verändern.

I.

In einem Kristall bilden $2n$ Atome mit je einem Elektron ein gekoppeltes, molekülartiges System. Zu jedem Werte s seines gesamten Spins gehört ein Termsystem „s", dessen Termenzahl, wie folgt, lautet[1]):

$$f_s = \frac{(2n)!\,(2s+1)}{(n+s+1)!\,(n-s)!}. \tag{1}$$

Das Mittel der Kopplungsenergien des Systems „s" ist[2])

$$E_s = -zJ_0\frac{s^2+n^2}{2n} + J_E, \tag{2}$$

wobei J_E die Summe der reinen Coulombschen Potentialenergien zwischen sämtlichen Paaren von $2n$ Atomresten und Elektronen, und das Austauschintegral des direkt benachbarten Atoms im Kristallgitter bedeuten.

Die Terme des Systems „s" liegen alle in dem Bereich

$$E_s - \Delta E_s \to E_s + \Delta E_s,$$

und ihre Verteilung wird durch eine normierte Funktion folgendermaßen dargestellt:

$$\left.\begin{aligned} &\text{Die Anzahl der zwischen } E_s+\Delta E \text{ und } E_s+\Delta E+d\Delta E \\ &\text{liegenden Terme ist} \qquad f_s F_s(\Delta E)\,d\Delta E \\ &\text{und} \qquad \int_{-\Delta E_s}^{\Delta E_s} F_s(\Delta E)\,d\Delta E = 1. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

[1]) W. Heisenberg, l. c. S. 624 u. Gleichung (13), S. 626.
[2]) W. Heisenberg, l. c. Gleichung (14), S. 627.

Da die mittlere Verschiebung der f_s-Terme von ihrem Schwerpunkt

$$J_0 \sqrt{z \frac{(n^2 - s^2)(3n^2 - s^2)}{4n^3}}$$

ist[1]), so setzen wir

$$\Delta E_s = p(s) J_0 \sqrt{z \frac{(n^2 - s^2)(3n^2 - s^2)}{4n^3}}. \tag{4}$$

Für das $p(s)$ werden wir unten einige Annahmen aufstellen.

Die Zustandssumme S des ganzen Systems ist dann

$$\left.\begin{aligned} S &= \sum_{s=0}^{n} \sum_{m=-s}^{s} \int_{-\Delta E_s}^{\Delta E_s} e^{2\alpha m - \frac{E_s + \Delta E}{kT}} \cdot f_s F_s(\Delta E)\, d\Delta E \\ &= \frac{1}{\mathfrak{Sin}\,\alpha} \sum_{s=0}^{n} \mathfrak{Sin}\,(2\alpha s + \alpha) f_s e^{-\frac{E_s}{kT}} \int_{-\Delta E_s}^{\Delta E_s} F_s(\Delta E)\, e^{-\frac{\Delta E}{kT}}\, d\Delta E, \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

wobei $\alpha = \frac{H\mu}{kT}$, H das magnetische Feld, μ *ein* Bohrsches Magneton, k die Boltzmannsche Konstante, T die absolute Temperatur bedeuten. Wir lassen hier und später alle konstanten Faktoren weg, da diese alle fortfallen werden, wenn wir S nach α logarithmisch differenzieren.

Wir kennen weder die Verteilungsform noch ihre Breite, aber da der Faktor $f_s e^{-\frac{E_s}{kT}}$, aufgefaßt als eine Funktion von s, ein sehr scharfes und überwiegendes Maximum an einem Punkte $s = s_0$ hat, so können wir, wie im folgenden gezeigt wird, ohne deren Kenntnis die Rechnung ausführen.

Da $F_s(\Delta E)$ immer positiv ist,

$$\int_{-\Delta E_s}^{\Delta E_s} F_s(\Delta E)\, e^{-\frac{\Delta E_s}{kT}}\, d\Delta E < \int_{-\Delta E_s}^{\Delta E_s} F_s(\Delta E)\, e^{-\frac{\Delta E}{kT}}\, d\Delta E < \int_{-\Delta E_s}^{\Delta E_s} F_s(\Delta E)\, e^{+\frac{\Delta E_s}{kT}}\, d\Delta E,$$

oder, wegen der Normierung,

$$e^{-\frac{\Delta E_s}{kT}} < \int_{-\Delta E_s}^{\Delta E_s} F_s(\Delta E)\, e^{-\frac{\Delta E}{kT}}\, d\Delta E < e^{+\frac{\Delta E_s}{kT}},$$

können wir setzen

$$\int_{-\Delta E_s}^{\Delta E_s} F_s(\Delta E)\, e^{-\frac{\Delta E}{kT}}\, d\Delta E = e^{q(s)\frac{\Delta E_s}{kT}}, \tag{6}$$

[1]) W. Heisenberg, l. c. Gleichung (17), S. 628.

wo $q(s)$ von der Termenverteilungsform jedes Systems bestimmt wird und sein Wert zwischen -1 und $+1$ liegt. Wir setzen dies in (5) ein, dann wird

$$S = \frac{1}{\mathfrak{Sin}\,\alpha} \sum_{s=0}^{n} \mathfrak{Sin}\,(2\alpha s + \alpha)\, f_s\, e^{-\frac{E_s}{kT} + q\frac{\Delta E_s}{kT}},$$

und folglich erhalten wir als das mittlere magnetische Moment des ganzen Systems in der Richtung des äußeren magnetischen Feldes

$$\mathfrak{M} = \frac{\partial}{\partial \alpha} \log S = \frac{\sum_{s=0}^{n} \mathfrak{Cof}\,(2\alpha s + \alpha)\, f_s\, e^{-\frac{E_s}{kT} + q\frac{\Delta E_s}{kT}} \cdot (2s+1)}{\sum_{s=0}^{n} \mathfrak{Sin}\,(2\alpha s + \alpha)\, f_s\, e^{-\frac{E_s}{kT} + q\frac{\Delta E_s}{kT}}} - \mathfrak{Cot}\,\alpha, \quad (7)$$

oder pro Atom reduziert, wegen (1), (2) und (4),

$$\sigma = \frac{\mathfrak{M}}{2n} = \frac{\sum_{nt=0}^{n} P_1(t)\, t}{\sum_{nt=0}^{n} P_2(t)} - \frac{1}{2n}\mathfrak{Cot}\,\alpha, \quad (8)$$

wobei

$$\left.\begin{aligned} P_1(t) &= 2\,\mathfrak{Cof}\,(\alpha\overline{2nt+1})\,\frac{2nt+1}{(n+nt+1)!\,(n-nt)!}\cdot e^{\beta\frac{nt^2}{2} + \beta\frac{pq}{2}\sqrt{\frac{n}{z}(1-t^2)(3-t^2)}},\\ P_2(t) &= 2\,\mathfrak{Sin}\,(\alpha\overline{2nt+1})\,\frac{2nt+1}{(n+nt+1)!\,(n-nt)!}\, e^{\beta\frac{nt^2}{2} + \beta\frac{pq}{2}\sqrt{\frac{n}{z}(1-t^2)(3-t^2)}} \end{aligned}\right\} \quad (9)$$

und

$$\beta = \frac{zJ_0}{kT},$$

$$t = \frac{s}{n}.$$

Wir nennen σ die reduzierte Magnetisierung.

II.

Wir wollen zuerst σ für nicht zu kleines α, d. h. für ein nicht zu kleines magnetisches Feld berechnen. Wir können in (8) im allgemeinen mit Ausnahme einiger Glieder für kleines t, welche hier keine große Rolle spielen, immer annäherungsweise

$$\mathfrak{Cof}\,(\alpha\cdot\overline{2nt+1}) = \mathfrak{Sin}\,(\alpha\cdot\overline{2nt+1}) = \tfrac{1}{2}\,e^{\alpha(2nt+1)}$$

setzen, daher wird (9)

$$P_1(t) = P_2(t) = P(t)$$

$$= e^{\alpha(2nt+1)}\,\frac{2nt+1}{(n+nt+1)!\,(n-nt)!}\, e^{\frac{\beta}{2}nt^2 + \frac{\beta}{2}pq\sqrt{\frac{n}{z}(1-t^2)(3-t^2)}}, \quad (10)$$

folglich wird (8)

$$\sigma = \frac{\sum_{n\,t=0}^{n} P(t)\,t}{\sum_{n\,t=0}^{n} P(t)} - \frac{1}{2n}\mathfrak{Cot}\,\alpha. \tag{11}$$

Da die Funktion $P(t)$, wie sich leicht feststellen läßt, ein sehr steiles und überwiegendes Maximum an dem Punkte $t = t_0$ hat, dessen Steilheit und Lage sich durch die Parameter α, β, p und q bestimmen lassen (insbesondere durch β), so können wir die Summation auf die Umgebung dieses Maximumpunktes beschränken, nämlich

$$\frac{\sum_{n\,t=0}^{n} P(t)\,t}{\sum_{n\,t=0}^{n} P(t)} \simeq \frac{\sum_{n(t_0-\tau)}^{n(t_0+\tau)} t_0\,P(t)}{\sum_{n(t_0-\tau)}^{n(t_0+\tau)} P(t)} = t_0. \tag{12}$$

Der dabei entstehende Fehler ist sehr klein; er wird später im Anhang berechnet. Es ist zu bemerken, daß dieser Beweis ohne Angabe von p und q geführt werden kann, falls

und
$$\left.\begin{aligned} p &\ll \sqrt{n} \\ \left|\frac{d}{dt}(pq)\right| &\ll \sqrt{n}. \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

Bei unserer jetzigen Berechnung stellen wir keine weitere Annahme mehr wie diese zwei auf, die physikalisch ganz wahrscheinlich sind. Die erste ist die Tatsache, daß die gesamte Breite der Termenverteilung gegen die mittlere Verschiebung nicht riesig groß ist, und die zweite, daß sich die Formen der Termenverteilung von System zu System nicht so rasch verändern.

Wir erhalten daher

$$\sigma = t_0 - \frac{1}{2n}\mathfrak{Cot}\,\alpha, \tag{14}$$

wo t_0 die Wurzel der Gleichung[1])

$$\frac{dP}{dt} = P(t)\left\{2\alpha + \beta t - \beta\,\frac{pq}{\sqrt{n}\,z}\,\frac{(2-t^2)\,t}{\sqrt{(1-t^2)\,(3-t^2)}} - \log(1+t) + \log(1-t) + \frac{1}{nt}\right\} = 0 \tag{15}$$

[1]) Da das Glied von pq selbst eine Korrektion ist, wegen des Faktors $\frac{1}{\sqrt{n}}$, strichen wir nur der Einfachheit halber das Glied von $\frac{d}{dt}(pq)$ unter der Annahme (13).

ist, oder in einer etwas umgeformten Gestalt

$$t_0 = \mathfrak{Tang}\left[\frac{1}{2}\left\{\alpha + \beta t_0 - \beta \frac{p_0 q_0}{\sqrt{n z}} \frac{(2 - t_0^2)\, t_0}{\sqrt{(1 - t_0^2)(3 - t_0^2)}} + \frac{1}{n t_0}\right\}\right], \qquad (16_1)$$

wo einfachheitshalber p_0, q_0 für $p(t_0)$, $q(t_0)$ geschrieben sind. Da α sehr klein ist, so können wir (16_1) in folgende, noch bequemere Form bringen:

$$\left.\begin{aligned} t_0 &= \sigma_0 + \tfrac{1}{2}(1 - \sigma_0^2)\,\alpha, \\ \text{wo} \quad \sigma_0 &= \mathfrak{Tang}\left[\frac{1}{2}\beta\sigma_0\left\{1 - \frac{p_0 q_0}{\sqrt{n z}} \frac{(2 - \sigma_0^2)}{\sqrt{(1 - \sigma_0^2)(3 - \sigma_0^2)}} + \frac{1}{n\beta\sigma_0}\right\}\right]. \end{aligned}\right\} \qquad (16_2)$$

Die reduzierte Magnetisierung σ wird dann

$$\sigma = \sigma_0 - \frac{k T}{2 n \mu} \frac{1}{H} + \frac{1}{2}(1 - \sigma_0^2) \frac{\mu}{k T} H. \qquad (17_1)$$

Wenn das magnetische Feld H klein und folglich $n\alpha$ nicht mehr als groß zu betrachten ist, so haben wir, anstatt (11),

$$\left.\begin{aligned} \sigma &= \frac{\mathfrak{Cof}(\alpha 2 n t_0)\, t_0 \sum_{n(t_0 - \tau)}^{n(t_0 + \tau)} f_s e^{\frac{\beta}{2} n t^2 + \frac{\beta}{2} p q \sqrt{\frac{n}{z}(1 - t^2)(3 - t^2)}}}{\mathfrak{Sin}(\alpha 2 n t_0) \sum_{n(t_0 - \tau)}^{n(t_0 + \tau)} f_s e^{\frac{\beta}{2} n t^2 + \frac{\beta}{2} p q \sqrt{\frac{n}{z}(1 - t^2)(3 - t^2)}}} - \frac{1}{2 n \alpha} \\ &= \mathfrak{Cot}(\alpha 2 n t_0)\, t_0 - \frac{1}{2 n \alpha} \\ &= \mathfrak{Cot}\left(\frac{2 n \mu}{k T} \sigma_0 H\right) \sigma_0 - \frac{k T}{2 n \mu} \frac{1}{H}. \end{aligned}\right\} \qquad (17_2)$$

Da bei einem sehr kleinen Felde

$$\mathfrak{Cot}(\alpha 2 n t_0)\, t_0 = \frac{\sigma_0}{\alpha 2 n \sigma_0} + \frac{1}{3}(\alpha 2 n \sigma_0)\, \sigma_0$$

ist, so wird (17_2)

$$\sigma = \frac{1}{3} \alpha 2 n \sigma_0^3 = \frac{2 n}{3} \frac{\mu}{k T} \sigma_0^3 H. \qquad (17_3)$$

III.

Wir wollen hier einiges zu unseren Resultaten bemerken.

1. Magnetisierungskurve. Die Magnetisierungskurve, welche, wie schematisch in Fig. 1 gezeichnet, eine Hyperbel ist, die wegen des dritten linearen Gliedes in (17_1) eine etwas zur H-Achse geneigte Linie VB als Asymptote hat, ergibt sich aus (17_1) für das größere Feld und aus (17_2) und (17_3) für das kleinere Feld. Aber der Koeffizient dieses Gliedes ist so klein, daß die Magnetisierung mit wachsendem Felde zunächst asymptotisch gegen σ_0

(die sogenannte Sättigung) und dann geradlinig und sehr langsam über σ_0 zunimmt. Diese Gestalt, insbesondere die Abweichung von der rechtwinkligen Hyperbel bei stärkerem Felde, stimmt mit den experimentellen Resultaten[1]) überein.

Eine Inflexion der Kurve bei sehr kleinem Felde tritt, wie bei der Hysteresiskurve, bei unserem Modell nicht auf.

2. Magnetisierbarkeit.

$$2n\sigma_0 = (2nt_0)_{H \to 0} = (2s_0)_{H \to 0}$$

ist das mittlere magnetische Moment des gesamten Spins des $2n$-Atomsystems, welches ohne magnetisches Feld schon betsimmt ist — dies entspricht der Weissschen „spontanen Magnetisierung" —, und das Glied

$$-\frac{1}{2n}\frac{kT}{\mu}\frac{1}{H}$$

ist das Maß, wie schnell sich dies in die Feldrichtung einstellt. Bemerkenswert ist, daß dies Glied umgekehrt proportional zu $2n$ ist und daher die

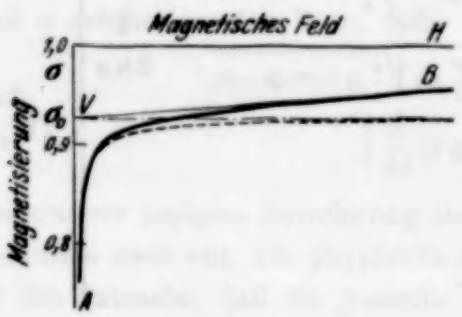


Fig. 1.
Schematisch dargestellte Magnetisierungskurve.

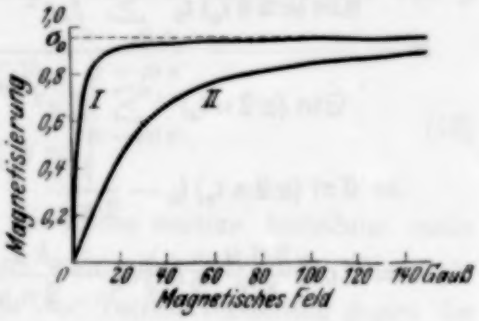


Fig. 2. Magnetisierungskurve.
Kurve I für $2n = 4 \cdot 10^6$.
Kurve II für $2n = 4 \cdot 10^5$.

Magnetisierbarkeit von der Anzahl der Atome abhängig ist, die miteinander gekoppelt sind und, sozusagen, ein geschlossenes System im Kristall bilden. Wir dürften dies nach K. Honda und J. Ôkubo[2]) wohl einen „Elementarkomplex" nennen. Je größer der Komplex ist, desto schneller ist die Magnetisierung. Fig. 2 zeigt die Kurven I und II für $2n = 4 \cdot 10^6$ bzw. $2n = 4 \cdot 10^5$.

Die experimentelle Tatsache, daß die Magnetisierbarkeit besonders stark von der Behandlung beeinflußt wird, dürfte wohl in tiefer Beziehung zu diesem Umstand stehen. Natürlich wirkt dabei der wohlbekannte

[1]) Z. B. P. Weiss u. R. Forrer, Ann. de phys. **5**, 188, 1926, Fig. 4; **12**, 319, 1929, Fig. 11.

[2]) K. Honda u. J. Ôkubo, Sc. Rep. Tohoku Imperial Univ. **5**, 153, 1916.

Einfluß des mikroskopischen Mikrokristalls in den meisten Fällen mit. Wir bemerken, daß das Anlassen die Magnetisierung sogar bei dem Einkristall erleichtert.

3. Magnetisierung und Temperatur. Die Werte von σ_0 oder die spontane Magnetisierung sind aus der Gleichung (16_2) berechnet und in Fig. 3 angegeben. Die Kurven I, II, III und II' entsprechen den Werten $p_0 q_0 = 0 \to \pm 10, +100, +1000$ bzw. -100, wobei provisorisch angenommen ist, daß die $p_0 q_0$ für alle Werte von σ_0 gleich sind. Aber die den verschiedenen Werten von $p_0 q_0$ entsprechende Verschiebung der Kurve ist im Bereich

$$|p_0 q_0| < 10$$

so klein, daß hier das Resultat fast nicht beeinflußt wird, wenn es auch nicht durchaus konstant ist.

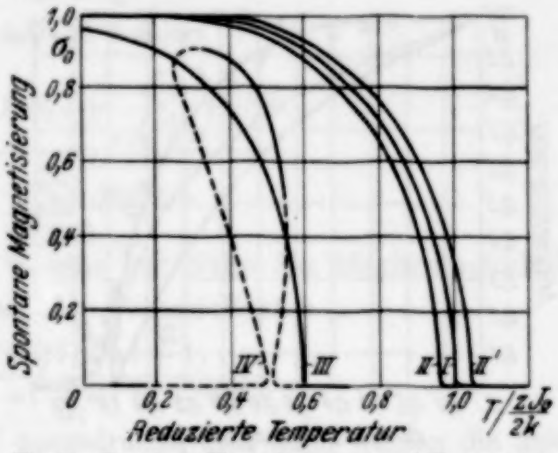


Fig. 3. Spontane Magnetisierung und Temperatur.
I. $p_0 q_0 = 0 \to \pm 10$;
II. $p_0 q_0 = +100$;
II'. $p_0 q_0 = -100$;
III. $p_0 q_0 = +1000$;
IV. Aus der Heisenbergschen Formel (24) loc. cit. berechnet.

Der Curiepunkt Θ weicht, wie man aus Fig. 3 ersieht, nicht stark von dem Werte $\Theta = \frac{z J_0}{2k}$ für $|p_0 q_0| < 10$ ab. Aus dieser Beziehung zwischen Θ und J_0 erhalten wir die Austauschenergie des Eisens ($\Theta = 1070^0$ K, $z = 8$)

$$J_0 = 3{,}77 \cdot 10^{-14}\,\text{erg} = 1{,}75 \cdot 10^{-3}\, W_H{}^{1}),$$

wo W_H die Grundzustandsenergie des Wasserstoffatoms ist.

In Fig. 4 sind unsere Resultate mit den Experimenten verglichen. Die spontane Magnetisierung ist aus den beobachteten Daten als der asymptotische Wert der rechtwinkligen Hyperbel

$$\sigma = \sigma_0 - \frac{k\mu}{2n}\frac{T}{H}$$

oder als der Schnittpunkt der Geraden (VB in Fig. 1)

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{1}{2}(1 - \sigma_0^2)\frac{\mu}{kT} H$$

[1]) Da dieser Wert von dem Modell des Atoms mit *einem* Valenzelektron herrührt, so ist er nur als Größenordnung zu betrachten.

mit der σ-Achse bestimmt. Für die Kurven II und III sind als Curiepunkt $\Theta = 634^0$ K (Ni) und als Atomzahl im System $2n = 2 \cdot 10^6$ gesetzt. Die Kurve I ist von diesen Parametern unabhängig. Die Übereinstimmung der Theorie mit dem Experiment ist für σ_0 und für ein starkes Feld befriedigend[1]). Man sieht hier aus der hyperbelartigen Gestalt der Kurve II den kontinuierlichen Übergang vom Ferro- zum Paramagnetismus in dem Curiepunkt. Aber die Kurve III, die dem schwachen Felde entspricht, weicht merklich von den experimentellen Resültaten ab, was das Vorhandensein noch zu berücksichtigender Faktoren zeigt, welche wegen der Kleinheit des Feldes einen relativ großen Einfluß ausüben.

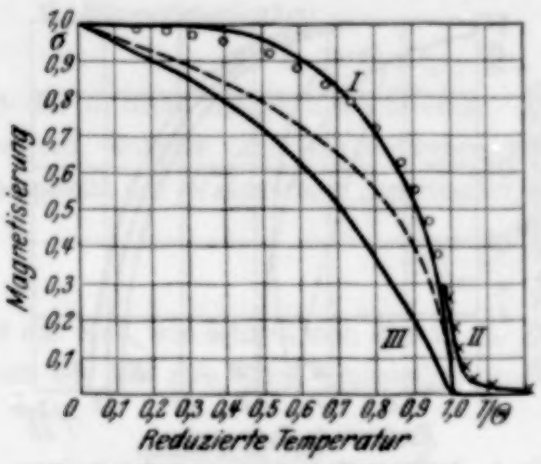


Fig. 4. Magnetisierung und Temperatur.
I. Spontane Magnetisierung; Verfasser.
— — Nach der Weiss schen Theorie,
⊙ Beobachtung (P. Weiss und R. Forrer).
II. Magnetisierung; $H = 15000$ Gauß.
× Beobachtung (P. Weiss und R. Forrer).
III. Magnetisierung; $H = 10$ Gauß
($2n = 2 \cdot 10^6$, $\Theta = 634^0$ K.)

4. Bedingungen für Ferromagnetismus. Erstens hat die Bedingung $z \geqq 8$ bei Heisenberg ihren Ursprung in der Annahme der Gaußschen Verteilung, deshalb tritt sie in unserem Falle nicht auf. Zweitens gibt Heisenberg für das Austauschintegral die Bedingung $J_0 > \frac{kT}{2}$. Dagegen lautet in unserem Falle, wenn die Breite der Termenverteilung nicht so groß ist, die Bedingung $J_0 > \frac{2kT}{z}$; deshalb kann der Ferromagnetismus schon, bei $z = 8$ (z. B. Fe), bei einer halb so großen Austauschenergie wie von Heisenberg entstehen. Aber wenn die Breite der Termenverteilung größer wird und ihre Form den Wert von q positiv macht (z. B. die symmetrische Verteilung, wie die Gaußsche), so muß J_0 größer sein. Der Heisenbergsche Fall entspricht annäherungsweise dem Falle $p_0 q_0 = 1000$. Andererseits kann der von uns unter 2. dieses Abschnitts bemerkte Umstand, daß die Magnetisierbarkeit stark von der Größe des Elementarkomplexes abhängt, auch als eine Bedingung betrachtet werden.

[1]) Um die Werte von σ_0 aus den beobachteten Daten zu bestimmen, insbesondere bei höheren Temperaturen, ist eine Beobachtung in einem ganz großen magnetischen Felde nötig. Wir haben hier nur die Weissschen Resultate von Nickel verwandt. P. Weiss u. R. Forrer, Ann. de phys. **5**, 153, 1926; **12**, 297, 1929.

Das sehr kleine Teilchen oder der sehr dünne Film werden kaum ferromagnetisch sein; z. B. beträgt das die Magnetisierung bis zur Hälfte der Sättigung magnetisierende Feld

$$\text{für } n = 10^3: \quad 10000 \text{ Gauß},$$
$$\text{für } n = 10^2: \quad 100000 \text{ Gauß}.$$

Anhang.

Beweis der Kleinheit des relativen Fehlers

$$\varepsilon = \frac{\sum\limits_{n\,t\,=\,0}^{n\,(t_0\,-\,\tau)} P(t)\,t + \sum\limits_{n\,(t_0\,+\,\tau)}^{n} P(t)\,t}{\sum\limits_{n\,t\,=\,0}^{n} P(t)\,t}.$$

Wir ändern zunächst $P(t)$ in eine zur Nähe des Maximumpunktes günstigere Form um. In (7) wird der Faktorialfaktor

$$f_s = \frac{(2n)!\,(2nt+1)}{(n+nt+1)!\,(n-nt)!}$$

nach der Stirlingschen Formel ausgedrückt, und dann werden die konstanten Faktoren wie e^n oder n^n fortgelassen und in die Form

$$\frac{t}{\left(1+t+\frac{1}{n}\right)^{n(1+t)+1/2}(1-t)^{n(1-t)+1/2}} = e^{n\left\{-\left(1+t+\frac{3}{2n}\right)\log\left(1+t+\frac{1}{n}\right)-\left(1-t+\frac{1}{2n}\right)\log(1-t)+\frac{1}{n}\log t\right\}} \tag{18}$$

gebracht. Somit wird

$$P(t) \quad n\left\{2\alpha t+\frac{\beta}{2}t^2+\frac{\beta}{2}\frac{pq}{\sqrt{nz}}\sqrt{(1-t^2)(3-t^2)}-\left(1+t+\frac{3}{2n}\right)\log\left(1+t+\frac{1}{n}\right)-\left(1-t+\frac{1}{2n}\right)\log(1-t)+\frac{1}{n}\log t\right\}. \tag{19}$$

Wir setzen dann

$$t = t_0 + \tau,$$

wo τ als klein angenommen ist, und entwickeln die Argumente der Exponentialfunktion in eine Potenzreihe von τ und vernachlässigen die Glieder von τ^3 und die von höheren Potenzen. Wir bekommen also unter Berücksichtigung von (15)

$$\left(\frac{dP}{dt}\right)_{t\,=\,t_0} = 0$$

und die Annahme (13)

$$\left|\frac{d}{dt}(pq)\right| \leqslant \sqrt{n},$$

$$P(t_0+\tau) = P(t_0)\,e^{n\tau^2\left\{\frac{\beta}{2}-\frac{\beta}{2}\frac{pq}{\sqrt{nz}}\frac{6-9t_0^2+6t_0^4-t_0^6}{\left(\sqrt{(1-t_0^2)(3-t_0^2)}\right)^3}-\frac{1}{1-t_0^2}\right\}}. \tag{20}$$

Ferner ist t_0 eine Funktion von β, wie man aus (15) sieht, und für unseren jetzigen Zweck genügt es,

$$\beta t_0 - \log(1+t_0) + \log(1-t_0) = 0 \tag{21}$$

zu setzen, da die anderen Glieder im allgemeinen sehr klein sind. Somit bekommen wir endlich

$$P(t_0+\tau) = P(t_0)\, e^{n\tau^2\left\{\frac{1}{2t_0}\log\left(\frac{1+t_0}{1-t_0}\right)\left(1-\frac{pq}{\sqrt{nz}}\frac{6-9t_0^2+6t_0^4-t_0^6}{\left(\sqrt{(1-t_0^2)\,(3-t_0^2)}\right)^3}\right)-\frac{1}{1-t_0^2}\right\}} \tag{22$_1$}$$

oder mit hinreichender Annäherung

$$P(t_0+\tau) = P(t_0)\, e^{n\tau^2\left\{\frac{1}{2t_0}\log\left(\frac{1+t_0}{1-t_0}\right)-\frac{1}{1-t_0^2}\right\}}. \tag{22$_2$}$$

Wir schätzen nun die Größenordnung des relativen Fehlers

$$\varepsilon = \frac{\sum\limits_{nt=0}^{n(t_0-\tau)} P(t)\,t + \sum\limits_{n(t_0+\tau)}^{n} P(t)\,t}{\sum\limits_{nt=0}^{n} P(t)\,t}$$

ab, die als klein zu erwarten ist. Da $P(t)\,t$ mit t monoton bis zum Maximum zunimmt und dann monoton abnimmt, so ist

$$\left.\begin{aligned} \sum_{0}^{n(t_0-\tau)} P(t)\,t &< P(t_0-\tau)\,.\,(t_0-\tau)\,n\,(t_0-\tau), \\ \sum_{n(t_0+\tau)}^{n} P(t)\,t &< P(t_0+\tau)\,.\,(t_0+\tau)\,n\,(1-t_0-\tau), \end{aligned}\right\}^{1}) \tag{23}$$

wo

$$n(t_0-\tau) \quad \text{und} \quad n(1-t_0-\tau)$$

die Anzahlen der Summanden sind. Wegen (22$_2$) haben wir dann

$$\sum_{nt=0}^{n(t_0-\tau)} P(t)\,t + \sum_{n(t_0+\tau)}^{n} P(t)\,t < P(t_0+\tau)\,t_0\,n$$
$$= P(t_0)\,t_0\,e^{n\tau^2\left\{\frac{1}{2t_0}\log\left(\frac{1+t_0}{1-t_0}\right)-\frac{1}{1-t_0^2}+\frac{\log n}{n\tau^2}\right\}}. \tag{24}$$

Andererseits auch

$$\sum_{nt=0}^{n} P(t)\,t > \sum_{n(t_0-\tau)}^{n(t_0+\tau)} P(t)\,t > P(t_0\pm\tau_0)\,.\,(t_0\pm\tau_0)\,n\,2\tau_0, \tag{25}$$

wo τ_0 so zu wählen ist, daß

$$P(t_0\pm\tau_0) = \tfrac{1}{2}\,P(t_0) \tag{26}$$

---

[1]) Der Maximumpunkt von $P(t)\,t$ weicht fast nicht von t_0 ab.

wird. Dann ist mit (21)

$$n\tau_0^2 = \frac{\log\frac{1}{2}}{\frac{1}{2t_0}\log\left(\frac{1+t_0}{1-t_0}\right) - \frac{1}{1-t_0^2}}, \tag{27}$$

daher wird das Verhältnis der beiden Teilsummen zur Gesamtsumme

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon &= \frac{\sum_{nt=0}^{n(t_0-\tau)} P(t)\,t + \sum_{n(t_0+\tau)}^{n} P(t)\,t}{\sum_{nt=0}^{n} P(t)\,t} \\ &< \frac{1}{n\tau}\, e^{n\tau^2\left\{\frac{1}{2t_0}\log\frac{1+t_0}{1-t_0} - \frac{1}{1-t_0^2} + \frac{\log n}{n\tau^2}\right\}} \\ &< \frac{1}{\sqrt{n}}\sqrt{-\frac{1}{2t_0}\log\frac{1+t_0}{1-t_0} + \frac{1}{1-t_0^2}}\cdot e^{n\tau^2\left\{\frac{1}{2t_0}\log\frac{1+t_0}{1-t_0} - \frac{1}{1-t_0^2} + \frac{\log n}{n\tau^2}\right\}} \end{aligned}\right\} \tag{28}$$

von der Größenordnung $\frac{1}{\sqrt{n}}$, indem etwa

$$\tau^2 = \frac{\log n}{n}$$

gesetzt wird. Es ist bemerkenswert, daß diese günstige Beschaffenheit nicht von den Unbekannten $p(s)$ und $q(s)$ beeinflußt wird, wenn nur angenommen wird, daß

$$\left.\begin{aligned} p(s) &\leqslant \sqrt{n} \\ \text{und} \qquad \left|\frac{d}{dt}(pq)\right| &\leqslant \sqrt{n} \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

ist.

Zum Schluß möchten wir den Herren Prof. J. Ôkubo und Prof. Y. Takahashi unseren herzlichen Dank für ihre Anregung und ihren Hinweis auf das Problem aussprechen, und gleichzeitig ist es uns auch eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. M. Yamada für sein freundliches Durchsehen aufs herzlichste zu danken.

Sendai, Physikalisches Institut der Kaiserlichen Tohoku-Universität, 4. August 1931.

Über das Bandenspektrum des Quecksilberhydrids.

Von **R. Rydberg** in Stockholm.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 31. August 1931.)

Die aktivierten Zustände sind von neuem untersucht worden, wobei $^2\Pi_{1/2}$ bis zu $v = 3$ und $^2\Pi_{3/2}$ bis zu $v = 6$ verfolgt sind. Zwei neue $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Sigma$-Banden wurden analysiert. Einige anomale Intensitätsverhältnisse, besonders das Auftreten von Q-Zweigen in $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Sigma$ wurden nachgewiesen. Die Dissoziationsgrenzen werden in § 3 diskutiert. In § 4 wurde eine gegenseitige Störung zwischen zwei Termen im $^2\Pi$-Zustand in Übereinstimmung mit der Theorie von Kronig behandelt.

Das Bandenspektrum, das jetzt dem Quecksilberhydrid zugeschrieben wird, ist zuerst von Eder und Valenta[1]) im Jahre 1894 erwähnt worden und seitdem mehrmals Gegenstand von Untersuchungen gewesen. Während der letzten Jahre hat vor allem Hulthén[2]) durch eine genaue Feinstrukturanalyse zur Kenntnis dieses Spektrums beigetragen. Die bisher bekannten Teile desselben sind im Violett und Ultraviolett gelegen und bestehen aus einem $^2\Pi \rightarrow {}^2\Sigma$- und einem $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Sigma$-System mit gemeinsamem Endzustand, beide vom neutralen Molekül herrührend und sich über das Gebiet λ 4550 bis 2900 Å erstreckend, sowie einem $^1\Sigma \rightarrow {}^1\Sigma$-System zwischen λ 2500 bis 2200 Å, das zum Spektrum des ionisierten Moleküls gehört, welches zuerst von H. Jezewski[3]) nachgewiesen und kürzlich von T. Hori[4]) analysiert worden ist. Vorliegende Arbeit wird sich nur mit dem Spektrum des neutralen Moleküls beschäftigen.

Durch die Untersuchungen von Hulthén ist der Normalzustand des Moleküls vollständig bekannt, sowohl was die Rotationsstruktur als auch den Kernschwingungsverlauf betrifft. In den aktivierten Zuständen sind dagegen nur die niedrigsten Kernschwingungsniveaus bekannt. Da in den letzten Jahren die Frage nach Kernschwingungsverlauf und Dissoziationsprodukten immer mehr in den Vordergrund getreten ist, wäre es deshalb wünschenswert, auch höhere Niveaus zu analysieren. Diese Arbeit kann darum als eine Fortsetzung derjenigen Hulthéns betrachtet werden. In ihr wird folglich die von Hulthén eingeführte Nomenklatur beibehalten, jedoch mit der Änderung, daß nach J und nicht nach m (entsprechenderweise K) numeriert wird.

---

[1]) J. M. Eder u. E. Valenta, Denkschr. Wien Akad. **61**, 401, 1894.
[2]) E. Hulthén, ZS. f. Phys. **32**, 32, 1925; **50**, 319, 1928.
[3]) H. Jezewski, Journ. de phys. et le Radium **9**, 278, 1928.
[4]) T. Hori, ZS. f. Phys. **61**, 481, 1930.

Die Aufnahmen mit einem lichtstarken Quarzspektrographen (Hilger C) zeigen, daß sich das $^2\Pi \rightarrow {}^2\Sigma$-System von Violett bis hinunter zu λ 2600 Å erstreckt. Deswegen ist dies Gebiet mit der neugebauten Konkavgitteraufstellung des Instituts aufgenommen worden. Dank der vorzüglichen Eigenschaften der Aufstellung ist das ganze Gebiet auch in der zweiten Ordnung erhalten. Das Gebiet λ 4000 bis 3000 Å ist dazu in der dritten Ordnung aufgenommen. Als Lichtquelle diente ein ähnliches Quarzrohr, wie bei den früheren Untersuchungen von Hulthén, welches mit Gleichstrom von 1700 Volt und 0,6 Amp. betrieben wurde. Der Druck des Wasserstoffs in dem Rohr war 2 bis 5 mm Quecksilbersäule.

§ 1. Im Gebiet λ 3900 bis 3200 Å treten mehrere neue Banden auf, die jetzt analysiert wurden. Zwei Banden, nach Violett abschattiert, λ 3496 und 3644 Å, können ohne weiteres als Übergänge von $^2\Pi_{1/2}\, v = 2$ zu $^2\Sigma\, v = 0$ bzw. $v = 1$ betrachtet werden. λ 3644 ist in Tabelle 1 aufgenommen. Sämtliche Linien in diesen Banden sind in mehrere Komponenten aufgespalten, von denen die zwei intensivsten von den Quecksilberisotopen 202 und 200 und die übrigen von 204 und 198 herrühren. Das Auflösungsvermögen ($\sim$ 300000) reicht nicht aus, naheliegende Isotopenlinien zu trennen. So verschwindet ν_{201} zwischen den stärkeren ν_{202} und ν_{200}. Da das Auflösungsvermögen ungenügend und die Aufspaltung sehr klein ist, kann ein mehr eingehendes Studium der Gültigkeit der Isotopenaufspaltungsformeln leider nicht in Frage kommen. In Tabelle 1 sind darum nur Linien eingetragen, die zum Isotop 202 gehören. Die Ausmessung des Isotopieeffektes für die Bande $2 \rightarrow 1$ gibt nach Berücksichtigung des Rotationseinflusses eine Kernschwingungsaufspaltung von $0{,}13 \pm 0{,}02\ \mathrm{cm}^{-1}$, welche gut mit der berechneten Aufspaltung $= 0{,}12\ \mathrm{cm}^{-1}$ zwischen den Isotopen 202 und 200 übereinstimmt. Die gemessene Aufspaltung scheint sich also auf diese beiden Isotopen zu beziehen. Es wäre auch möglich, daß der Abstand von ν_{202} zum Schwerpunkt von $\nu_{201,\,200,\,199,\,198}$ hätte gemessen werden sollen, aber die Platten waren hierfür zu schwach exponiert.

Bei λ 3301 Å tritt eine eigentümliche, nach Rot abschattierte Bande auf. Wie aus Tabelle 2 hervorgeht, ergibt eine Analyse das Resultat, daß diese Bande $^2\Sigma\, v = 0$ als Endzustand hat. Eine andere neue Bande von demselben Anfangszustand wie λ 3301 zu $v = 1$ bildet keine Kante. Der Übergang zu $v = 2$ bei λ 3575 Å ist nach Violett abschattiert. Als Anfangszustand dieser Banden muß ohne Zweifel $^2\Pi_{1/2}\, v = 3$ angesehen werden, trotzdem ihre Lagen um etwa $200\ \mathrm{cm}^{-1}$ im Vergleich mit dem Verlauf in $^2\Pi_{3/2}$ nach Rot verschoben sind. Leider ist die $3 \rightarrow 0$-Bande nicht intensiv genug, um in der dritten Ordnung aufgenommen werden zu können. Die

Tabelle 1. λ 3644 $^2\Pi_{1/2} \rightarrow {}^2\Sigma$ (2 → 1).

J	P_1	P_2	Q_1	Q_2	R_1	R_2
½					27496,8	
1½				27494,1	508,4	27513,5
2½	27448,8		27468,1	503,7	522,7	537,0
3½	441,1	27462,3	474,7	516,5	539,1	561,8
4½	435,6	466,8	480,9	531,2	557,6	586,3
5½	432,5	471,1	487,6	548,1	—	613,3
6½	431,6	476,1	497,1	567,1	601,3	642,5
7½	433,1	484,1	508,5	588,3	626,2	674,0
8½	436,9	494,1	522,6	611,7	653,5	706,1
9½	443,0	506,7	537,3	637,5	683,9	742,7
10½	451,6	—	556,6	666,5	713,0	780,3
11½	463,8	537,7	577,7	694,0	746,7	820,5
12½	474,9	557,6	601,2	726,4	782,3	862,9
13½	490,9	580,0	627,5	761,1	820,5	907,7
14½	509,4	604,7	655,9	797,9	860,5	954,7
15½	530,6	632,5	687,4	837,0	903,0	28004,1
16½	554,3	662,8	721,4	878,4	947,6	055,7
17½	580,9	695,9	758,1	922,3	994,7	109,8
18½		732,3	797,9	968,4	28043,4	166,1
19½		771,3	840,5	28016,5	095,8	224,7
20½		813,5	886,2			285,4
21½						347,8

Tabelle 2. λ 3301 $^2\Pi_{1/2} \rightarrow {}^2\Sigma$ (3 → 0).

J	P_1	P_2	R_1	R_2
½				30208,3
1½	30164,9			221,9
2½	148,8			234,3
3½	133,3			245,7
4½	116,2			256,2
5½	098,5		30218,3	265,4
6½	079,8		218,3	273,1
7½	060,0		216,4	278,9
8½	038,9		212,3	282,6
9½	016,1		206,2	283,7
10½	29991,6		196,9	281,8
11½	964,7	30059,2	184,5	276,3
12½	935,2	037,0	168,6	266,7
13½	903,0	011,4	148,8	252,9
14½	867,3	29982,0	124,9	234,3
15½	828,2	948,3	096,7	211,0
16½	785,1	910,7	064,2	182,7
17½	738,2	868,3	027,5	149,7
18½	687,3	821,5	29986,9	112,5
19½	632,6	770,5	942,9	071,2
20½	574,5	715,3	895,8	026,6
21½	513,2	656,7	846,6	29979,6
22½	449,6	595,3	796,4	931,3
23½	384,5	532,0	746,8	873,1
24½	318,9	468,0	699,9	
25½	254,6	394,6		
26½	193,9			

$3 \rightarrow 2$-Bande, welche intensiver ist, zeigt bei der Aufnahme in dieser Ordnung einen deutlichen Isotopieeffekt mit der Kernschwingungsaufspaltung $0{,}13\ \mathrm{cm}^{-1}$, welche mit der Annahme, daß der Anfangszustand zu $^2\Pi_{1/2}$ gehört, gut übereinstimmt, wenn die Aufspaltung ebenso wie in $2 \rightarrow 1$ zwischen den Isotopenlinien ν_{202} und ν_{200} gemessen ist. Eine Berechnung gibt gerade $0{,}13\ \mathrm{cm}^{-1}$. Wie aus Tabelle 12 und Fig. 1 hervorgeht, ist die Änderung der Rotationskonstanten B_v und D_v von $v = 2$ zu $v = 3$ sehr groß, was auf eine bedeutende Deformation der Potentialkurve hinweist. Auch die Intensitätsverhältnisse verdienen genannt zu werden. In den Banden von $v = 2$ ist P_1 etwas schwächer und R_2 etwas stärker als die übrigen Serien, und in den Banden von $v = 3$ ist R_2 intensiver als R_1, P_1, P_2. In der $3 \rightarrow 2$-Bande sind die Q-Serien etwas schwächer als die entsprechenden Linien von R_1 und P_2, während diejenigen in $3 \rightarrow 0$ fast ganz verschwunden zu sein scheinen. Auch P_2 und R_1 sind in dieser Bande für niedrige J-Werte sehr schwach. Die $3 \rightarrow 1$- oder $3 \rightarrow 2$-Banden könnten möglicherweise ein besseres Bild der allgemeinen Struktur zeigen, als die in Tabelle 2 wiedergegebene $3 \rightarrow 0$-Bande, indes ist die erstere vorgezogen worden, weil sie bis zu höheren J-Werten verfolgt werden kann.

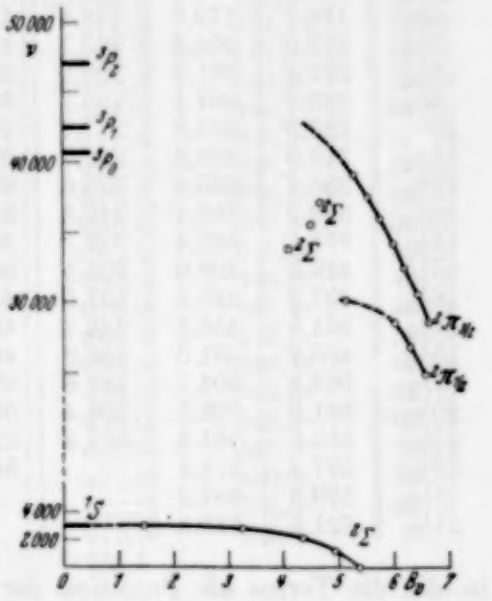


Fig. 1.

Das Suchen nach mehreren höheren Niveaus in diesem Elektronenzustande hat kein Resultat ergeben. Daß aber solche zu finden wären, ist natürlicherweise nicht ausgeschlossen, eine Analyse aber stößt auf große Schwierigkeiten, weil mehrere Serien sehr schwach sind oder vielleicht ganz ausfallen.

In Tabelle 3 sind die Kombinationsdifferenzen

$$\Delta F = F(J+1) - F(J-1)$$

für das $^2\Pi_{1/2}$-System zu finden. Die Niveaus 0 und 1 sind nach Messungen Hulthéns wiedergegeben.

So weit das Bandensystem $^2\Pi_{3/2}$ verfolgt ist, bis zu $v = 6$, zeigt es einen regelmäßigen Verlauf. Dies geht am deutlichsten aus Fig. 1 hervor,

Tabelle 3. $^2\Pi_{1/2}$. $\Delta F = R(J+1) - P(J-1)$.

J	$v=0$		1		2		3	
	ΔF_1	ΔF_2	ΔF_1	ΔF_2	ΔF_1	ΔF_2	ΔF_1	ΔF_2
$1\frac{1}{2}$	55,6	48,8	53,7	48,0			36,0	
$2\frac{1}{2}$	82,0	75,2	78,8	73,1	74,0		62,2	59,7
$3\frac{1}{2}$	108,1	101,7	104,0	98,5	98,0	99,5	81,1	79,4
$4\frac{1}{2}$	134,2	127,6	128,9	123,2	122,0	119,5	100,7	99,6
$5\frac{1}{2}$	160,3	153,7	153,9	148,4	145,9	142,3	119,9	118,5
$6\frac{1}{2}$	186,2	179,8	179,2	173,9	169,7	166,3	138,5	137,1
$7\frac{1}{2}$	212,0	205,8	203,7	198,8	193,0	189,9	156,4	155,0
$8\frac{1}{2}$	237,6	231,6	228,2	223,3	216,6	212,0	173,4	172,0
$9\frac{1}{2}$	263,3	257,1	253,1	247,8	240,9	236,0	190,1	187,8
$10\frac{1}{2}$	288,9	282,8	277,7	272,9	261,4	260,1	205,1	203,2
$11\frac{1}{2}$	313,9	308,3	301,7	297,5	282,9	282,8	219,8	217,3
$12\frac{1}{2}$	338,7	333,4	325,5	321,5	307,4	305,3	233,5	229,7
$13\frac{1}{2}$	363,9	358,4	349,8	345,7	329,6	327,7	245,9	241,4
$14\frac{1}{2}$	388,6	383,4	373,3	369,2	351,0	349,8	257,6	252,3
$15\frac{1}{2}$	413,0	408,0	396,5	392,7	372,4	371,5	268,6	262,6
$16\frac{1}{2}$	437,3	432,6	421,6	416,7	393,3	392,9	279,1	272,0
$17\frac{1}{2}$	461,5	456,8	446,4	439,7	413,8	413,9	289,5	281,4
$18\frac{1}{2}$	485,2	481,0	466,9	462,7		433,8	299,6	291,1
$19\frac{1}{2}$	508,8	504,7	485,8	483,7		453,4	310,5	300,5
$20\frac{1}{2}$	531,9	528,3	506,4	508,2		471,9	321,3	311,3
$21\frac{1}{2}$	555,0	551,4	527,4	528,6			333,4	322,9
$22\frac{1}{2}$	577,4	574,8		546,2			346,8	336,0
$23\frac{1}{2}$	599,8	597,0					362,3	341,1
$24\frac{1}{2}$	621,8	619,4					381,0	

in die die Terme als Funktion der Rotationskonstante B_v eingezeichnet sind. Tabelle 4 bis 7 enthalten einige der analysierten Banden. Außer diesen sind $3 \to 0$, $4 \to 2$, $5 \to 1$ analysiert worden. Von $v = 6$ wurden keine anderen Übergänge als $6 \to 2$ erhalten. Tabelle 8 zeigt die Kombinationsdifferenzen ΔF für sämtliche Niveaus im $^2\Pi_{3/2}$-System. Die Werte der Niveaus 0, 1, 2 sind der Hulthénschen Arbeit entnommen.

§ 2. Die Übergänge von $^2\Sigma' = 33876\,\mathrm{cm}^{-1}$ zeigen eigentümliche Intensitätsverhältnisse zwischen den Serien, worauf schon Hulthén hingewiesen hat. So sind P_2 und R_1 durchgehend stärker als P_1 und R_2. Besonders hervorzuheben ist das Auftreten von Q-Serien in diesen Übergängen. Die Intensitätsverteilungen in diesen Serien sind nämlich etwa dieselben wie in den P- und R-Serien, während stattdessen nach Mulliken[1]) zu erwarten wäre, daß die Intensität mit wachsenden J-Werten schnell abnehmen würde. Wie bekannt, ist bis jetzt keine Ausnahme von dieser Regel festgestellt. Aber in der $0 \to 0$-Bande λ 2950 tritt auf stark überexponierten Platten eine schwache Q_2-Serie auf, deren Intensität eher mit wachsenden J-Werten steigt. Die Q_1-Serie ist bedeutend schwächer und ihr Vorhanden-

[1]) R. S. Mulliken, Phys. Rev. **30**, 785, 1927.

sein etwas problematisch. Ebenso sind die Verhältnisse in der 0 → 1-Bande λ 3050, doch sind hier die Q-Linien etwas stärker. In der 0 → 2-Bande

Tabelle 4. λ 3026 $^2\Pi_{3/2} \rightarrow {}^2\Sigma$ (3 — 1).

J	P_1	P_2	Q_1	Q_2	R_1	R_2
½					33107,6	33115,7
1½			33084,1	33105,1	118,7	134,8
2½		33084,1	ü	114,3	131,7	156,1
3½	33051,3	084,1	093,2	125,7	147,0	179,4
4½	ü	085,1	098,6	139,3	164,3	204,6
5½	ü	ü	106,2	154,7	183,7	232,2
6½	038,4	094,8	115,8	172,4	205,2	261,6
7½	038,4	102,5	127,7	192,3	228,9	293,2
8½	ü	113,4	141,9	214,4	254,8	327,0
9½	045,9	125,7	158,4	238,8	282,9	363,0
10½	053,2	140,9	177,2	265,5	313,4	401,1
11½	063,0	158,4	198,5	294,5	346,1	441,5
12½	075,4	178,3	222,3	326,0	381,4	484,4
13½	ü	200,8	248,7	360,0	419,1	529,5
14½	108,5	226,1	277,8	396,5	459,4	577,2
15½	129,2	254,2	309,8	435,8	502,5	627,5
16½	153,3	285,2	344,9	478,0	548,3	680,4
17½	180,5	319,5	383,0	522,9	597,8	736,4
18½	211,1	356,6	424,7	571,8	650,0	795,4
19½	246,3	398,1	470,0	623,6	706,0	857,8
20½	285,2	443,0	519,4	679,0	765,8	
21½		492,3		738,5		

Tabelle 5. λ 2878 $^2\Pi_{3/2} \rightarrow {}^2\Sigma$ (4 — 1).

J	P_1	P_2	Q_1	Q_2	R_1	R_2
1½					34827,2	34843,6
2½	34769,6		34798,5	34822,8	838,5	863,1
3½	759,2	34792,3	800,4	832,4	851,9	883,9
4½	752,0	792,3	803,3	843,6	866,3	906,8
5½	744,9	793,5	808,1	856,8	882,8	931,2
6½	740,3	797,0	814,8	871,7	900,8	957,5
7½	737,2	802,1	823,4	887,9	920,3	984,7
8½	736,6	808,9	833,4	906,0	941,8	35014,2
9½	737,2	817,4	845,6	925,8	965,0	045,3
10½	740,3	828,2	859,4	947,5	990,0	078,0
11½	744,9	840,7	875,4	971,2	35017,0	112,6
12½	752,0	855,0	893,4	996,9	045,9	149,0
13½	761,1	871,7	913,2	35024,3		187,2
14½	772,9	890,7	935,5		109,8	
15½	(787,1 ?)	911,8		086,4	145,8	270,6
16½	803,3		988,2	121,2	183,3	315,5
17½	823,4	962,8	35017,9	157,9	223,4	362,4
18½	846,0	ü	050,6	197,3	266,3	411,9
19½	871,7	35024,3	086,4	239,8	312,3	464,0
20½	901,4	059,6	126,0	285,3	361,5	
21½				334,3		

Tabelle 6. λ 2823 $^2\Pi_{3/2} \rightarrow {}^2\Sigma$ (5 → 2).

J	P_1	P_2	Q_1	Q_2	R_1	R_2
1½	35429,4				35474,1	
2½	420,7	35442,4	35449,3	35470,6	487,8	35509,8
3½	415,3	444,1	454,0	482,9	503,4	532,7
4½	411,2	448,0	461,1	497,5	520,6	557,9
5½	410,1	454,0	470,6	513,6	542,0	585,6
6½	411,2	462,4	482,5	532,7	565,0	615,7
7½	415,3	473,2	497,5	555,6	590,4	ü
8½	422,3	487,0	514,4	579,9	618,5	683,5
9½	432,2	503,4	535,6	607,2	ü	721,7
10½	445,0	523,4	559,5	637,7	684,3	762,4
11½	461,9	546,4	586,5	671,6	721,7	806,3
12½	482,4	572,8	617,7	708,3	763,0	853,3
13½	ü	603,2	652,1	749,0	808,2	906,1
14½	535,6	637,6		793,7	858,7	960,3
15½	571,6	679,2		844,4	914,2	36019,9
16½	614,7			900,2	970,8	085,9
17½				956,8		

Tabelle 7. λ 2708 $^2\Pi_{3/2} \rightarrow {}^2\Sigma$ (6 → 2).

J	P_1	P_2	Q_1	Q_2	R_1	R_2
1½					36978,5	36993,2
2½			36952,4		989,6	37012,2
3½	36919,2	36948,0	955,8	36985,0	37002,9	ü
4½	913,4	950,0	960,3	997,2	018,1	
5½	909,8	953,3	967,0	37011,0	ü	078,5
6½	908,3		975,9	026,6	054,3	105,0
7½	908,3	966,2	986,9	ü	075,3	133,1
8½	911,7	976,9	37000,0	064,7	098,3	163,4
9½	916,7	988,6	015,4	087,0	124,1	195,6
10½	924,8	37002,9	ü	111,8	152,3	
11½	936,0	020,5	054,4	139,2	183,1	267,7
12½	950,0	ü	078,5	169,5	216,8	308,0
13½	ü	064,7	106,0	202,8	254,1	349,4
14½	990,2	091,9	136,9	239,7	294,9	

λ 3148 ist die Intensität sowohl in Q_1 wie auch Q_2 so bedeutend gesteigert, daß diese Serien ebenso kräftig hervortreten, wie die entsprechenden Linien von P_2 und R_1. In dieser Bande sind P_1 und R_2 besonders schwach. Es muß noch darauf hingewiesen werden, daß Q_1 und Q_2 keine Tendenz zeigen, mit wachsenden J geschwächt zu werden, sondern vielmehr verfolgt werden können, bis die Dissoziation im Endzustand die Serien abschneidet. In der 0 → 4-Bande λ 3219 sind wiederum die Q-Serien fast verschwunden. Nur sehr schwache Linien können hier, mehr zufällig, als Q-Linien identifiziert werden. Doch sind sämtliche Linien in dieser Bande sehr schwach.

Tabelle 8. $^2\Pi_{3/2}$, $\Delta F = R(J+1) - P(J-1)$.

J	$v=0$		1		2		3		4		5		6	
	ΔF_1	ΔF_2	ΔF_1	ΔF_2	ΔF_1	ΔF_2	ΔF_1	ΔF_2	ΔF_1	ΔF_2	ΔF_1	ΔF_2	ΔF_1	ΔF_2
1½												43,9		
2½	80,0	79,3	77,1	77,8	73,5	74,4	72,0			69,0	67,4	67,1		
3½	105,8	106,0	102,6	102,6	98,9	99,0	95,7	95,7	91,7	92,6	88,6	89,0		83,7
4½	132,2	132,4	127,8	128,1	124,1	122,6	119,5		114,4	114,5	109,9	109,4		104,7
5½	158,3	158,4	153,2	153,5	148,4	148,5	143,8		137,6	137,7	132,5	131,9	125,2	
6½	184,7	184,6	178,8	178,9	173,3	173,1	166,8	166,8	160,4	160,4	153,3	153,8	145,5	146,0
7½	210,5	210,9	204,1	204,2	197,0	197,0	190,7	190,6	182,7	183,0		175,1	166,9	167,0
8½	237,5	236,4	228,9	229,2	221,6	221,2	213,7	213,7	205,2	205,3	196,5	196,2	186,5	186,6
9½	263,4	261,3	254,6	257,0	245,5	245,5	237,3	237,1	227,9	227,8	218,3		207,0	207,4
10½	287,6	289,9	279,8	279,7	269,2	269,7	260,2	260,1	249,8	249,8	239,0	239,3		227,5
11½	313,5	316,7	303,8	301,6	293,4	293,4	283,3	283,1	271,9	272,0	259,9	259,8	247,2	247,1
12½	339,6	339,2	328,4	328,6	316,9	316,7	306,0	306,0	294,0	293,8	280,5	280,6		266,8
13½	364,7	364,8	353,0	353,0	340,2	340,2	328,6	329,0	315,5		302,9		284,7	
14½	389,9	389,7	377,2	377,2	363,4	363,8	351,1	350,9		336,9	322,7	323,1		304,7
15½	414,8	414,8	401,1	401,2	386,4	386,9	373,1	373,0	359,3		340,7	342,6		
16½	439,5	439,7	424,9	425,1	408,2	409,3	395,2	395,0		380,0		356,1		
17½	464,0	463,9	448,6	448,6	428,7	430,9	417,0	417,2	399,6	400,0				
18½	488,5	488,2	471,6	472,0	448,6		438,8	438,8		420,3				
19½	511,9	512,0	494,7	494,8			459,9	459,6		440,6				
20½	534,6	535,3	517,5	517,5			480,9	480,6		460,1				
21½	559,1	599,5	540,8	540,4										
22½	582,3	582,2												
23½	604,8	605,5												
24½	627,6	628,2												
25½	650,3	649,4												

Die theoretische Intensitätsverteilung für $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Sigma$-Übergänge ist berechnet worden unter der Voraussetzung, daß Hunds Fall *b* realisiert ist, was im allgemeinen den Verhältnissen bei $^2\Sigma$-Termen gut entspricht. Auf Wechselwirkung zwischen Rotation und Schwingung ist keine Rücksicht genommen. Da aber in dem hier vorliegenden Falle, *Q*-Zweige auch in der $0 \rightarrow 0$-Bande auftreten, deren Intensität ganz von der theoretisch berechneten abweicht, kann hier die Kopplung zwischen Rotation und Elektronendrall nicht genügend stark sein, um die für die Berechnungen aufgestellten Voraussetzungen zu erfüllen. Diese Verhältnisse können vielleicht auf dem starken, zentralsymmetrischen elektrischen Feld im Molekül beruhen, das von dem schweren Quecksilberkern erzeugt wird, also ein Phänomen mit derselben Ursache wie das Auftreten von Interkombinationslinien im Atomspektrum vom Quecksilber.

Im Gebiet λ 3000 bis 2800 Å treten zwei neue nach Rot abschattierte Banden auf. Die Analyse dieser Banden zeigt, daß beide $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Sigma$-Übergänge mit gemeinsamem Anfangszustand ($^2\Sigma^{II}$) und $v = 0$ (λ 2807) bzw. $v = 1$ (λ 2904) als Endzustand sind. λ 2807 ist in Tabelle 9 eingeordnet. Keine von diesen Banden zeigt *Q*-Linien, was jedoch darauf beruhen kann, daß sie bedeutend schwächer exponiert sind als λ 2950.

Tabelle 9. λ 2807 $^2\Sigma^{II} \rightarrow {}^2\Sigma$.

J	P_1	P_2	R_1	R_2
$\frac{1}{2}$			35600,1	
$1\frac{1}{2}$			606,2	35607,2
$2\frac{1}{2}$	35549,5		610,9	612,1
$3\frac{1}{2}$	533,5	35551,2	610,9	614,8
$4\frac{1}{2}$	516,0	534,6	608,4	614,8
$5\frac{1}{2}$	494,8	516,0	603,2	612,1
$6\frac{1}{2}$	471,1	494,7	595,0	606,3
$7\frac{1}{2}$	445,0	470,6	583,1	596,7
$8\frac{1}{2}$	415,7	444,1	567,3	583,1
$9\frac{1}{2}$	382,9	413,6	546,3	565,2
$10\frac{1}{2}$	346,2	379,3	520,6	541,9
$11\frac{1}{2}$	305,1	340,6	489,6	513,7
$12\frac{1}{2}$	259,2	297,1	453,3	480,1
$13\frac{1}{2}$	208,1	248,8	411,8	441,5
$14\frac{1}{2}$	152,1	195,4	365,7	398,1
$15\frac{1}{2}$	091,2	137,2	315,5	350,3
$16\frac{1}{2}$	025,9	074,7	261,6	298,5
$17\frac{1}{2}$	34956,9	007,6	204,8	243,4
$18\frac{1}{2}$	884,5	34937,3	145,8	185,7
$19\frac{1}{2}$	809,7	864,0	085,2	126,0
$20\frac{1}{2}$	753,0	788,6	024,3	065,9
$21\frac{1}{2}$	655,4	711,5	34958,8	006,1
$22\frac{1}{2}$		634,2		34941,8

Tabelle 10. λ 2700 $^2\Sigma^{III} \rightarrow {}^2\Sigma$.

J	P_1	P_2	R_1	R_2
$8^1/_2$				37071,6
$9^1/_2$		36892,3		061,4
$10^1/_2$		867,9		047,6
$11^1/_2$		836,9		029,1
$12^1/_2$		802,7		005,1
$13^1/_2$		764,2	36935,0	36974,8
$14^1/_2$	36667,6	720,4	893,5	926,0
$15^1/_2$	615,7	670,3	844,2	890,9
$16^1/_2$	553,8	612,8	787,4	838,1
$17^1/_2$	485,5	548,3	724,3	778,9
$18^1/_2$	410,5	476,8	656,1	714,5
$19^1/_2$	329,3	399,7	583,7	645,9
$20^1/_2$	243,5	ü	509,3	575,6
$21^1/_2$	154,2	231,2	432,9	493,1
$22^1/_2$	062,9	144,2		419,8
$23^1/_2$	35970,8	045,2		
$24^1/_2$		35956,4		

Zwischen λ 2700 bis 2800 tritt auch eine neue Bande auf, die von einem noch höheren $^2\Sigma^{III}$-Term kommt, und $v = 0$ als Endzustand hat. Der Übergang zu $v = 1$ ist sehr schwach, aber ist doch identifiziert. Die Bande λ 2700 zeigt besonders eigentümliche Intensitätsverhältnisse. Wie aus Tabelle 10 hervorgeht, scheint es keine Übergänge von niedrigeren Rotationstermen als $F_1(13^1/_2)$ und $F_2(9^1/_2)$ zu geben. Auf Grund der Überlagerung von $^2\Pi_{3/2} \rightarrow {}^2\Sigma\,(6-2)$ war es nicht möglich, dies mit Sicherheit nachweisen zu können. Wenn es niedrigere J-Werte gibt, sind sie ganz besonders schwach. Von diesen niedrigsten Termen steigt die Intensität schnell und erreicht ihr Maximum für $J \sim 14$. Bei $F_1(22^1/_2)$ und $F_2(23^1/_2)$

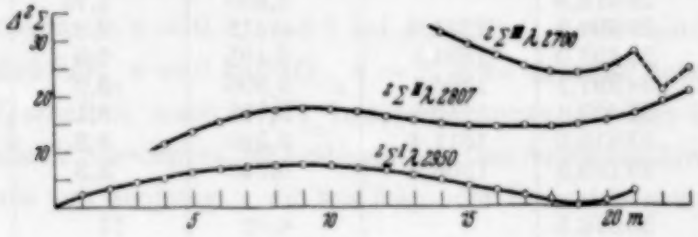


Fig. 2.

scheinen die Serien abgeschnitten zu sein, was vielleicht als eine Störung von $^2\Pi_{3/2}\, v = 4$ zu erklären wäre. Da die $4 \rightarrow 0$-Bande nicht beobachtet werden konnte, ist das Niveau doch nicht so weit verfolgt worden, daß es möglich gewesen ist, dies zu kontrollieren. Fig. 2 zeigt die $\Delta^2\Sigma$-Aufspaltung der $^2\Sigma$-Terme. Nach dieser Figur wie auch nach den Bandenkonstanten in Tabelle 12 zu urteilen, scheinen sämtliche drei aktivierten $^2\Sigma$-Terme

Tabelle 11. $\Delta F = R(J+1) - P(J-1)$; $\Delta\,{}^2\Sigma = F_2(J+1) - F_1(J)$.

J	λ 2807			λ 2700		
	ΔF_1	ΔF_2	$\Delta\,{}^2\Sigma$	ΔF_1	ΔF_2	$\Delta\,{}^2\Sigma$
2½	61,4		11,0			
3½	77,4	63,6	11,4			
4½	92,4	80,2	13,5			
5½	108,4	96,1	15,6			
6½	123,9	111,6	16,7			
7½	138,1	126,1	17,3			
8½	151,6	139,0	17,6			
9½	163,4	151,6	17,4		169,1	
10½	174,4	162,6	16,9		179,7	
11½	184,5	173,1	16,2		192,2	
12½	194,1	183,0	15,4		202,4	
13½	203,7	192,7	14,7	216,1	210,6	31,4
14½	213,6	202,7	14,5	225,9	215,6	29,2
15½	224,3	213,1	14,3	228,5	220,6	27,0
16½	235,7	223,8	14,1	233,6	225,3	25,1
17½	247,9	235,8	14,4	238,7	230,6	24,1
18½	261,3	248,4	14,8	245,6	237,7	24,0
19½	275,5	262,0	15,3	254,4	246,2	24,7
20½	291,3	277,3	16,5	265,8	—	27,8
21½	303,4	294,6	18,7	278,7	261,9	20,8
22½		307,6	20,7		275,6	24,7

Tabelle 12. Bandenkonstanten.

v	T	ΔG	B_v	D_v	δ_1
${}^2\Pi_{1/2}$ 0	24932,8		6,562	2,9	— 1,68
1	26871,5	1938,7	6,320	2,9	— 1,42
2	28683,1	1811,6	6,035	4,3	— 0,88
3	30190,0	1506,9	5,115	19,6	— 0,36
${}^2\Pi_{3/2}$ 0	28616,8		6,620	2,75	0,0
1	30598,7	1981,9	6,415	2,8	0,0
2	32493,0	1894,3	6,195	2,9	0,0
3	34297,1	1804,1	5,990	3,0	0,0
4	36007,6	1710,5	5,755	3,1	0,0
5	37619,0	1611,4	5,520	3,3	0,0
6	39125,5	1506,5	5,245	3,3	0,0
${}^2\Sigma^{\mathrm{I}}$	33876,5		4,02	11	
${}^2\Sigma^{\mathrm{II}}$	35599,0		4,50	28	
${}^2\Sigma^{\mathrm{III}}$	∼ 37040		∼ 4,7		

verschiedenen Elektronenzuständen zuzugehören. Möglich wäre auch, daß eine von diesen Banden eine unvollständige Interkombination zwischen ${}^4\Sigma \rightarrow {}^2\Sigma$ ist.

§ 3. Aus dem, was im vorhergehenden über den Verlauf in ${}^2\Pi_{1/2}$ gesagt ist, geht deutlich hervor, daß eine sichere Berechnung der Dissoziations-

arbeit nicht möglich ist. Nach Hulthén[1]), Mulliken[2]) u. a. ist zu vermuten, daß der Normalzustand, dessen Dissoziationsenergie = 3000 cm^{-1} ist, in Hg (^1S) und H (^2S) dissoziiert wird. Ist dies der Fall, so müssen wir annehmen, daß bei $^2\Pi$ eine Dissoziation in Hg (^3P) und H (^2S) stattfindet. Wie aus Fig. 1 zu ersehen ist, stimmt auch die Dissoziationsgrenze für $^2\Pi_{3/2}$ gut mit $^3P_2$ überein. Aus dem Verlauf in $^2\Pi_{1/2}$ ist es unmöglich, irgendeine Schlußfolgerung zu ziehen, weil $v = 3$ unzweifelhaft bedeutend gestört ist, noch höhere Niveaus aber sind gänzlich unbekannt. Es ist jedoch zu vermuten, daß $^2\Pi_{1/2}$ in ^3P dissoziiert wird. Es gibt aber auch die Möglichkeit, daß alle beide $^2\Pi$-Terme in bis jetzt noch nicht entdeckte anomale Terme dissoziiert werden, oder daß der Normalzustand in ^3P und $^2\Pi_{1/2}$ in den von Takamine und Suga[3]) neulich entdeckten anomalen Term bei 15299 cm^{-1} und $^2\Pi_{3/2}$ in einen noch unbekannten Term dissoziiert. Es dürfte aber unmöglich sein, sich mit Sicherheit hierüber auszusprechen. Das Beste wäre wohl, Analogien bei ZnH und CdH zu suchen.

§ 4. Das Problem von Störungen in Bandenserien ist jetzt theoretisch behandelt worden, besonders von Kronig[4]). Er findet, daß es in der Nähe eines gestörten Terms einen anderen, störenden Term mit demselben J geben muß. Die einander störenden Terme müssen beide entweder gerade oder ungerade sein und zu Elektronenzuständen gehören, deren Λ-Vektoren sich nur um 0 oder ± 1 unterscheiden. Einige Untersuchungen[5]) sind gemacht, um ein Beispiel einer solchen gegenseitigen Störung zu erhalten. Keiner der untersuchten Fälle erlaubt eine exakte Prüfung der Gültigkeit der Theorie.

In HgH sind nun in einem Falle die von Kronig aufgestellten Hauptbedingungen erfüllt. Bei $^2\Pi_{3/2}$ treten, wie von Hulthén gezeigt ist, einige Störungen auf, die insofern eigentümlich erscheinen, als sämtliche Kernschwingungszustände $v = 0$, 1, und 2 bei $J \sim 10^1/_2$ gestört sind. Es zeigt sich jetzt, daß $^2\Pi_{3/2}$ $v = 0$ und $^2\Pi_{1/2}$ $v = 2$ etwa dieselbe totale Energie für $J \sim 10^1/_2$ erhalten. Auch in $^2\Pi_{1/2}$ treten Störungen auf. Ihre Größe ($\Delta\nu$), die aus Tabelle 13 hervorgeht, ist bestimmt worden durch die Abweichungen der Termwerte von denjenigen, die aus folgender Formel berechnet werden können:

$$A + B_v \cdot J(J+1) - D_v[J(J+1)]^2 \pm [\delta_1(J + {}^1/_2) - \delta_2(J + {}^1/_2)^2].$$

[1]) E. Hulthén, Arkiv f. Mat., Astr. och Fys. (B) **21**, 1, 1929.

[2]) R. S. Mulliken, Phys. Rev. **36**, 1440, 1930.

[3]) T. Takamine u. T. Suga, Scient. Papers, Inst. of Phys. and Chem., Tokyo, **13**, 1, 1930.

[4]) R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **50**, 347, 1928.

[5]) Jenny Rosenthal und F. A. Jenkins, Proc. Nat. Acad. **15**, 381, 896, 1929. G. H. Dieke, Nature, March 23, 1929.

Tabelle 13.

J	F_1			F_2		
	w	$\Delta\nu$		w	$\Delta\nu$	
		$^2\Pi_{1/2}$	$^2\Pi_{3/2}$		$^2\Pi_{1/2}$	$^2\Pi_{3/2}$
$7\frac{1}{2}$	+ 35,8	0,0	0,0	+ 21,0	0,0	0,0
$8\frac{1}{2}$	+ 26,4	0,0	0,0	+ 10,0	+ 0,4	— 0,5
$9\frac{1}{2}$	+ 15,6	+ 0,4	— 0,5	— 2,4	— 1,1	+ 1,0
$10\frac{1}{2}$	+ 2,1	+ 1,7	— 1,7	— 17,3	— 0,3	+ 0,3
$11\frac{1}{2}$	— 12,9	— 0,6	+ 0,6	— 32,7	— 0,1	0,0
$12\frac{1}{2}$	— 27,3	— 0,2	+ 0,3	— 49,1	0,0	0,0
$13\frac{1}{2}$	— 44,0	— 0,1	0,0		0,0	0,0

In der Tabelle 13 wird auch der durch Formel berechnete, also ungestörte Abstand (w) zwischen Niveaus mit denselben J-Werten aufgeführt. In Fig. 3 sind die Abweichungen für einander störende Terme auf gemeinsamer Achse eingezeichnet, wobei sie innerhalb der Fehlergrenzen als vollständige Spiegelbilder voneinander auftreten, in voller Übereinstimmung mit der Voraussage von Kronig. Die Übereinstimmung ist so vollständig, daß es außer allem Zweifel gestellt ist, daß es wirklich diese beiden Niveaus sind, die einander stören, obwohl im allgemeinen zwischen Termen mit entgegengesetzten Spinvektoren Störungen nicht zu erwarten wären. Aber auch hier, wie in der Frage vom Auftreten der Q-Zweige in $^2\Sigma \to {}^2\Sigma$-Übergängen, ist die Erklärung in dem starken elektrischen Felde zu suchen, das in Molekülen mit so schweren Kernen auftritt.

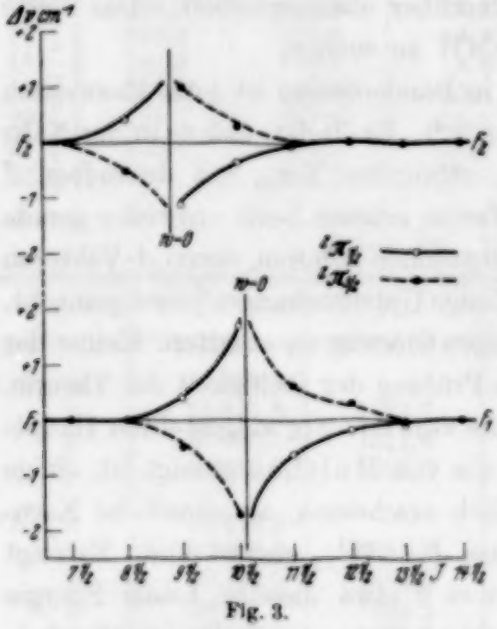


Fig. 3.

Zum Schluß möchte ich dem Direktor des Instituts, Herrn Professor E. Hulthén, für viele wertvolle Ratschläge und förderndes Interesse meinen herzlichen Dank aussprechen.

Stockholm, Physikalisches Institut der Hochschule, August 1931.

Die Auflösung der K-β_1- und β_3-Linien der Schwermetalle.

Von **H. Seemann** in Freiburg i. Br.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Juli 1931.)

Die bisherigen Messungen der K-Serie der Elemente von Tantal bis Uran, soweit sie in den Tabellen der Lehrbücher und Monographien der neuesten Zeit wiedergegeben sind, lassen die β_3- und β_1-Linien vermissen. Sie werden nach den Messungen von Siegbahn und Cork und Stephenson als unaufgelöstes β-Dublett aufgeführt, dessen mittlere Wellenlänge angegeben wird. Nur de Broglie (1920) und Crofutt (1924) haben Werte für die beiden Linien angegeben, die stark voneinander abweichen und beide nicht richtig sein dürften. Es wird beschrieben, wie einfach die vollständige Trennung der beiden Linien und wie genau ihre Messung nach der Lochkameramethode des Verfassers (1917) auszuführen ist unter Benutzung der seit 1921 im Handel befindlichen Präzisionsspektrographen, die ebenso wie die genannten Linien auch in dem soeben erschienenen Buche von Siegbahn fehlen. Spektrogramme von Wolfram nebst Photometerkurven sind wiedergegeben. Insbesondere wird das Versagen der Braggmethode infolge Eindringungstiefen in der Größenordnung von $1^1/_2$ mm in den verwendeten Steinsalzkristall durch Spektrogramme und Schwärzungskurven der verbreiterten Linien erläutert und an Hand der Formeln zur Berechnung des exponentiellen Intensitätsabfalls der verbreiterten Linien diskutiert. Der Spektrograph wird beschrieben.

Die Erforschung der K-Serie schwerer Elemente hat in den letzten fünf Jahren geringe Fortschritte gemacht. In der während der Korrektur erschienenen neuen Auflage des Buches von Siegbahn, wie auch in dem Buche von A. E. Lindh[1]) findet man die β_3- und β_1-Linie der Elemente schwerer als Hafnium noch nicht einmal aufgelöst, obwohl eine Reihe von neueren Präzisionsmessungen dieser Serien vorliegen, insbesondere von Cork und Stephenson (1926)[2]). Auch Dershem (1918)[3]), Siegbahn (1919)[4]), Duane und Stenström (1920)[5]) vermochten die β_3- und β_1-Linien nicht aufzulösen. Erst de Broglie (1920)[6]) gelang es, mit einem Spektrographen von 1,5 m Abstand Kristall—Platte, also wahr-

---

[1]) M. Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen. Berlin, J. Springer, 1931. Wien-Harms, Handb. d. Experimentalphys. XXIV, Teil 2. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft, 1930.

[2]) J. M. Cork u. B. R. Stephenson, Phys. Rev. **27**, 103, 138—143, 530—537, 1926.

[3]) E. Dershem, Phys. Rev. **11**, 461—476, 1918.

[4]) M. Siegbahn, Phil. Mag. **38**, 639, 1919.

[5]) W. Duane u. W. Stenström, Proc. Nat. Acad. Amer. **6**, 477, 1920.

[6]) M. de Broglie, C. R. **170**, 1053, 1920.

scheinlich 3 m Spalt—Platte, sie so weit zu trennen, daß er eine Differenz von 0,0007 Å angeben zu können glaubte. Die jüngste Messung scheint von Crofutt (1924)[1]) zu stammen, der die β-Linie unter die Siegbahnschen Werte der K-Serie des Wolframs wie folgt einordnete:

α_2	α_1	β_3	β_1	β_2
0,213 52	0,208 85	0,185 25	0,184 36	0,179 40 Å

und somit eine um 27% höhere Differenz maß als de Broglie. Nach den vorliegenden Messungen beträgt die Differenz $\beta_3 - \beta_1$ 0,00081 Å, wie man sogar durch Ausmessung in der Reproduktion Fig. 1 oder 3 feststellen kann.

Crofutt und de Broglie arbeiteten mit Braggspektrograph, Duane und Stenström mit Ionisationsspektrometer. Siegbahn benutzte seinen selbstkonstruierten Spektrographen nach der Fenstermethode von Friedrich und Seemann[2]). Cork und Stephenson maßen die obigen Linien mit einem Zweispaltspektrograph nach Rutherford und da Andrade[3]), den Cork[4]) durch Aufstellung einer Blende zwischen den beiden Spalten zu Röntgenmessungen brauchbar gemacht hat.

Sowohl die große Abweichung der Meßresultate des Abstandes der beiden Linien als auch das Mißlingen ihrer Auflösung rührt zum Teil von der Wahl der als ungeeignet bekannten Braggmethode und zum Teil von der Konstruktion der Spektrographen her. Daß für die als Präzisionsmessungen gedachten Arbeiten minderwertige und nicht geprüfte Kristalle benutzt worden seien, darf nicht angenommen werden, zumal jedes bessere Kalkspatspaltstück die Auflösung der β_1- und β_3-Linien mit Sicherheit ermöglicht.

Wie Verfasser mehrfach nachgewiesen hat[5]), kommt zur Messung so durchdringender Strahlung wegen der Eindringungstiefe in den Kristall nur die Lochkameramethode oder die Fenstermethode zur Messung in Frage und es ist selbstverständlich, daß auch die Konstruktion des Spektrographen und der Kristall gut sein müssen.

Die Braggmethode, die von de Broglie und Crofutt benutzt wurde, ist grundsätzlich für Präzisionsmessungen dieser harten Strahlen nicht brauchbar, weil sie die Eindringung der harten Strahlen in den Kristall direkt abbildet, so daß eine einseitige Verbreiterung der Linien entsteht,

---

[1]) C. B. Crofutt, Phys. Rev. (2) **24**, 9—15, 1924.
[2]) W. Friedrich u. H. Seemann, Phys. ZS. **20**, 55—58, 1919.
[3]) E. Rutherford und Da Andrade, Phil. Mag. **28**, 263, 1914.
[4]) J. M. Cork, Phys. Rev. **25**, 197—200, 1925.
[5]) H. Seemann, Phys. ZS. **18**, 242—249, 1917; **27**, 10—22, 1926; Ann. d. Phys. **6**, 1—46, 1930.

die nicht nur eine feine Auflösung unmöglich macht, sondern auch den gegenseitigen Abstand der Linien nicht genau zu messen gestattet (vgl. unten S. 97).

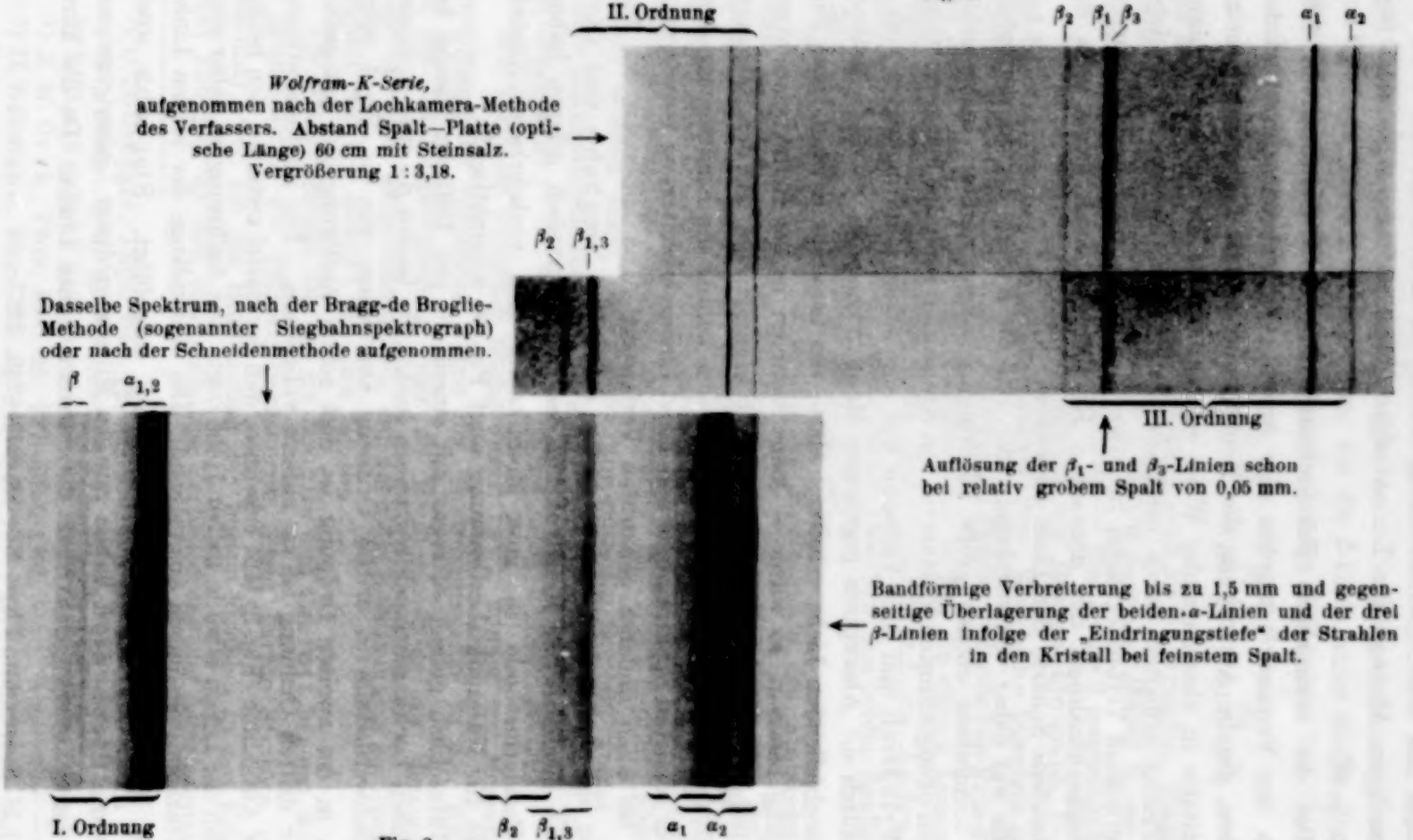
Bei der erstmaligen Beschreibung der Lochkameramethode 1917 durch den Verfasser[1]) wurden eine Anzahl Vergleichsaufnahmen wiedergegeben, die die Auswirkung der Eindringung auf die Linienverbreiterung quantitativ in überzeugender Weise zeigten, Sogar die weichen L-Linien des Platins erhielten durch merkliche Eindringung in den verwendeten Zuckerkristall Verbreiterungen bis etwa $^1/_2$ mm, während die Lochkameravergleichsaufnahmen mit demselben Kristall eine auch heute noch unübertroffene Schärfe der Linie aufwiesen.

Es war daher von vornherein klar, daß die K-Serie der Schwermetalle eine mindestens ebenso große Eindringung zeigen mußte. Insbesondere bei den obengenannten Messungen von Siegbahn nach der Fenstermethode von Friedrich und dem Verfasser war eine solche Eindringung in vollem nur durch die Absorption gegebenen Maße vorhanden, da diese Methode im durchfallenden Licht arbeitet. Hätte der benutzte Kristall keine Eindringung besessen, so würde er keine Strahlen in der Reflexionsrichtung hindurchgelassen haben. Es wäre Extinktion eingetreten. Bei den Messungen von Siegbahn und Cork u. Stephenson konnte die Eindringung dank der verwendeten Spektralmethoden keine Linienverbreiterung hervorrufen, aber bei allen anderen genannten Verfassern. Das Mißlingen der Auflösung der β_3- und β_1-Linien dürfte daher bei Siegbahn und Cork an der mechanischen Konstruktion des Spektrographen gelegen haben. Die Fenstermethode in ihrer Modifikation mit umkehrbarer Kristallbrücke für Nullpunktsbestimmung zeigt Fig. 10 schematisch[2]).

Tatsächlich gelingt es sogar mit einem der seit 1921 im Handel befindlichen Lochkameraspektrographen leicht, die beiden β_3- und β_1-Linien der Schwermetalle in dritter Ordnung aufzulösen, wie die Fig. 1 zeigt. Auch in der zweiten Ordnung ist dort schon Auflösung gut erkennbar, in der dritten Ordnung ist sie nahezu vollständig. Die Photometerkurve dieser Aufnahme (Fig. 3) läßt erkennen, daß der Sattel zwischen den beiden Spitzen der Linien etwa in halber Höhe liegt. Die Auflösung ist daher auch für Präzisionsmessungen ausreichend. Die Wellenlänge der beiden Linien ist in der folgenden Zusammenstellung aufgeführt. Siegbahn sowie Cork und Stephenson haben nur den Mittelwert dieser Linien gemessen, d. h. das Schwärzungsmaximum der verschmolzenen Linien. Da die kurz-

[1]) H. Seemann, Phys. ZS. **18**, 242—249, 1917.
[2]) H. Seemann, ebenda **27**, 10—22, 1926.

Fig. 1.



Wolfram-K-Serie, aufgenommen nach der Lochkamera-Methode des Verfassers. Abstand Spalt—Platte (optische Länge) 60 cm mit Steinsalz. Vergrößerung 1 : 3,18.

Dasselbe Spektrum, nach der Bragg-de Broglie-Methode (sogenannter Siegbahnspektrograph) oder nach der Schneidenmethode aufgenommen.

Auflösung der β_1- und β_3-Linien schon bei relativ grobem Spalt von 0,05 mm.

Bandförmige Verbreiterung bis zu 1,5 mm und gegenseitige Überlagerung der beiden α-Linien und der drei β-Linien infolge der „Eindringungstiefe" der Strahlen in den Kristall bei feinstem Spalt.

Fig. 2.

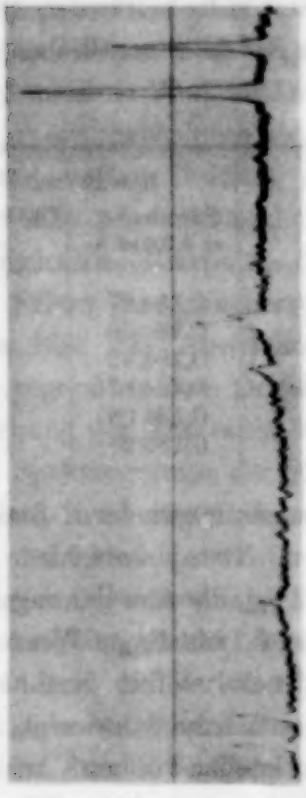
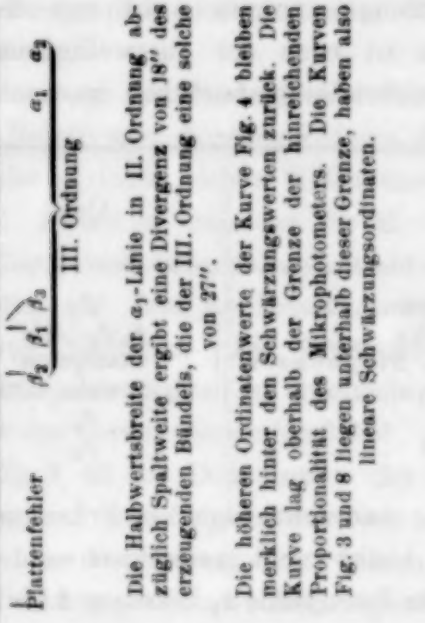


Fig. 3.
Photometerkurve des Spektrums von Fig. 1.



Die Halbwertsbreite der α_1-Linie in II. Ordnung abzüglich Spaltweite ergibt eine Divergenz von 18″ des erzeugenden Bündels, die der III. Ordnung eine solche von 27″.

Die höheren Ordinatenwerte der Kurve Fig. 4 bleiben merklich hinter den Schwärzungswerten zurück. Die Kurve lag oberhalb der Grenze der hinreichenden Proportionalität des Mikrophotometers. Die Kurven Fig. 3 und 8 liegen unterhalb dieser Grenze, haben also lineare Schwärzungsordinaten.

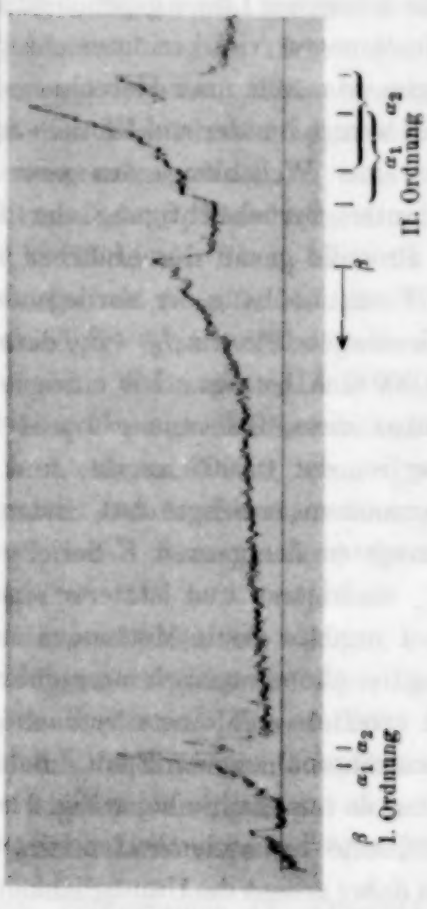


Fig. 4.
Photometerkurve der einseitig verbreiterten Linien des Bragg-Siegbahn-Spektrums Fig. 2.

In gleichem Wellenlängenmaßstab wie die Spektrogramme Fig. 1 und 2.

welligere β_1-Linie fast doppelt so hell ist wie die β_3-Linie, so stimmt das Schwärzungsmaximum nicht mit dem Mittelwert der Linien überein, sondern ist nach der kurzwelligeren β_1-Linie verschoben, wie aus der Zusammenstellung ersichtlich ist.

	Linie	Bezogen auf $WK\alpha_1$ nach Siegbahn = 0,208 85 Å	Bezogen auf $WK\alpha_1$ nach Cork u. Stephenson = 0,208 62 Å
Seemann	β_1	0,184 27	0,184 07
Siegbahn	β_1/β_3-Linie unaufgelöst	0,184 36	0,184 13
Cork u. Stephenson	β_1/β_3-Linie unaufgelöst	0,184 42	0,184 22
Seemann	β_1/β_3 num. Mittel	0,184 67	0,184 47
„	β_3	0,185 08	0,184 88
Crofutt	β_3	0,185 25	0,185 05

Wie man sieht, kann von Präzisionsmessungen der K-Serie der Schwermetalle bisher nicht gesprochen werden. Die Unterschiede der Absolutwerte der Bezugslinie α_1 betragen 1 bis $2^0/_{00}$, die Abweichungen der Relativwerte der bezogenen Linien gegeneinander 0,1 bis $2^0/_{00}$. Wenn man auch an Absolutmessungen viel geringere Ansprüche stellen darf als an Relativmessungen, so müßte man doch ohne wesentliche Schwierigkeit die Relativwerte auf wenige hundertstel Promille feststellen können. Auch die Absolutmessung einer Wellenlänge aus zwei oder drei Ordnungen ihrer Linien müßte unter Berücksichtigung der Brechungskorrektur leicht auf ein zehntel Promille genau durchführbar sein.

Im Zusammenhang der vorliegenden Arbeit interessiert hauptsächlich die Wellenlängendifferenz $\beta_3 - \beta_1$, die auf dem Lochkamera-Spektrogramm Fig. 1 0,00081 Å beträgt. Die einzigen bekannten Arbeiten, in denen Angaben über diese Differenz gemacht werden, sind die erwähnten von de Broglie, der 0,0007 angibt, und Crofutt, der 0,00089 aus seinen Spektrogrammen errechnet hat, indem er sein β_3 in Beziehung zu den Siegbahnwerten der ganzen K-Serie setzte. Ersterer erhielt somit einen um 14% niedrigeren und letzterer einen um 10% höheren Wert, als sich aus Fig. 1 ergibt. Beide Messungen sind nach der Methode von Bragg-de Broglie photographisch ausgeführt unter Benutzung von Steinsalz. Ersterer arbeitete mit einem vielfach größeren Spektrographen, letzterer mit einem zehnmal engeren Spalt. Beide mußten auf Ablesung von Linien verzichten, da nur die in obiger Fig. 2 wiedergegebenen Bänder mit je *einer* scharfen Kante vorhanden waren, wie Crofutt bestätigt. Ihre Resultate beweisen daher erneut die Unmöglichkeit nicht nur von Präzisionsmessungen nach der Braggmethode *in diesem Spektralgebiet*, sondern auch die von

Messungen mäßiger Genauigkeit, selbst wenn man annimmt, daß auch die mechanische Konstruktion der Spektrographen der genannten Verfasser zu den 10%igen Fehlern beigetragen hat.

Der hier gemessene Wert ist keineswegs das Produkt einer Präzisionsmessung. Er ist ein mäßig genauer Relativwert, bezogen auf den Abstand der zweiten und dritten Ordnung der α_1-Linie, deren Wellenlänge nicht auf Zehntelpromille genau feststeht. Sicher ist nur, daß die Mittelwerte β_1/β_3 von Siegbahn, Crofutt, Cork und Stephenson nicht richtig sein können. Schon eine Ausmessung auf dem im Druck vorliegenden Spektrogramm läßt die Abweichung erkennen. Die Abweichung der Reproduktion gegenüber dem Originalspektrogramm ist erheblich geringer als die Abweichung der Meßresultate der verschiedenen Verfasser.

Auf dem Spektrogramm der Fig. 2 ist die Doppelnatur der scharfrandigen β-Kante in zweiter Ordnung auf dem Original zur Not noch erkennbar. Sie erscheint unschärfer als die Kanten der α-Linien. Eine Ausmessung durch mikroskopische Ablesung erscheint völlig ausgeschlossen. Schon die Entwicklungsfehler derartiger Säume an breiten, kräftig geschwärzten Bändern, die Verfasser[1]) beschrieben hat, können Fehler verursachen, die jede Präzisionsmessung ausschließen, ganz abgesehen von den Fehlern, die durch die Trägheit des Elektrometerfadens des selbstregistrierenden Mikrophotometers hervorgerufen werden.

Es bestände noch die Möglichkeit, daß die β_3-Linie vorgetäuscht wäre durch die α_1-Linie des Platins ($\lambda = 0{,}18528$ Å) oder die α_2-Linie des Goldes ($\lambda = 0{,}1848$ Å) oder die β_2-Linie des Tantals ($\lambda = 0{,}1845$ Å). Wenn es sich um letztere handelte, müßten unbedingt dessen viel stärkere α-Linien und auch die β_1-Linie miterschienen sein. Wenn die α_2-Linie des Goldes in Betracht käme, müßte die stärkere α_1-Linie gleichfalls vorhanden sein. Aber auch die Platin-α_2-Linie sollte noch erkennbar sein, wenn α_1 so deutlich wie auf vorliegendem Spektrogramm herausgekommen wäre, da der Helligkeitsunterschied etwa wie 3 : 2 ist. Rhenium und Quecksilber scheiden aus.

Alle erwähnten Begleitlinien, die miterschienen sein müßten, wenn die β_3-Linie des Wolframs durch Verunreinigung vorgetäuscht wäre, sind langwelliger als die Absorptionskante des Wolframs ($\lambda_A = 0{,}17802$ Å nach Crofutt). Sie können also nicht dadurch verschwunden sein, daß sie vom Wolfram, in das dies Fremdmetall spurenweise eingebettet sein könnte, stärker absorbiert werden als die fragliche Linie nahe bei 0,18499.

[1]) H. Seemann, ZS. f. wissensch. Photographie **13**, 333—347, 1914; vgl. auch G. Eberhard, Photogr. Korrsp. **59**, 15—17, 1922.

Es bliebe als teilweise Erklärung der Abweichung die bei derartig harten Strahlen äußerst geringe Abweichung vom Braggschen Gesetz infolge der Brechung übrig. Da die Relativmessung sich auf den Abstand der β_3-Linie in dritter Ordnung zum Abstand der α_1-Linien in zweiter und dritter Ordnung bezieht, so ist diese Brechungskorrektur hier besonders gering.

Es soll beschrieben werden, wie leicht eine derartige Auflösung und Messung ausführbar ist, wenn man sich der seit 1917 zu Gebote stehenden Methoden bedient und die seit zehn Jahren im Handel befindlichen Spektrographen benutzt.

Ein besonders eindrucksvolles Kennzeichen für die auflösende Kraft der Methoden und Apparate ist der Umstand, daß zur Erzielung der beschriebenen Auflösung nicht einmal die besten Kristalle notwendig sind, sondern das als Analysator zweiter Güte bekannte Steinsalz verwendbar ist. Die Divergenz der die Linien in dritter Ordnung erzeugenden Strahlenbündel betrug $^1/_2$ Minute. Kalkspat liefert noch erheblich bessere Auflösung und Schärfe.

Dagegen ist Steinsalz zur Demonstration der Eindringung der Strahlen besser geeignet und damit zum Nachweis der Elimination der Eindringung durch die geeigneten Spektralmethoden, insbesondere der Lochkameramethode.

Die Unterschiede sind aus der Gegenüberstellung der oben beschriebenen Lochkameraaufnahmen Fig. 1 mit der Aufnahme Fig. 2 ersichtlich. Letztere ist mit demselben in Fig. 9 abgebildeten Spektrographen nach der Schneidenmethode aufgenommen. Die Braggmethode ergibt genau dasselbe Bild, wie die untere Hälfte der Fig. 15 in der früheren Arbeit[1]) des Verfassers zeigt.

Von Spektrallinien kann auf der Aufnahme Fig. 2 nicht mehr die Rede sein. Man sieht breite Bänder, die sich gegenseitig überlagern. Die rechten Kanten dieser Bänder sind die wahren Orte der Linien, da die Schneide des Spektrographen den Kristall fast berührt hatte. Es fällt auf, daß die Bänder auch auf der linken kurzwelligen Seite eine scharfe Kante zeigen. Diese Erscheinung wurde absichtlich durch Abblendung der eingedrungenen Strahlenbündel und besondere Anordnung des Kristalls hervorgerufen, um nachzuweisen, daß auch in der durch die Lage der Blende bedingten Tiefe des Kristalls noch eingedrungene Strahlen reflektiert werden.

---

[1]) H. Seemann, Zur Optik der Reflexion von Röntgenstrahlen in Kristallen III. Ann. d. Phys. **6**, 27, 1930.

Fig. 5 zeigt die Anordnung. Die größte Tiefe, aus der reflektierte Strahlen noch in merklicher Stärke an die Oberfläche der Kristalls K gelangen, möge durch den Punkt D dargestellt sein. Der von diesem Punkt ausgehende reflektierte Strahl a''' möge 1% der Helligkeit des unmittelbar unter der Schneide S reflektierten Strahles a' betragen. Blendet man den Strahl a''' ab, so daß nur noch der beträchtlich hellere Strahl a'' an B vorbeigelangen kann, so projiziert sich auf die photographische Platte ein durch a' und a'' beiderseits begrenztes Band, das bei a' das Maximum der Helligkeit besitzt, bei a'' einen Wert über 1% der Helligkeit von a', den Dimensionen der Fig. 5 nach etwa 10%.

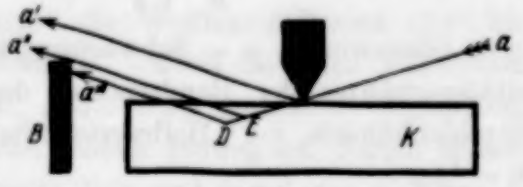


Fig. 5.

Wenn die Blende B fortgelassen würde, entstände ein Band, das nur die Kante a' besäße und auf der anderen Seite allmählich in den Schwärzungswert seiner Umgebung kontinuierlich überginge.

Fig. 2 zeigt die Wolfram-K-Linien, insbesondere die K-α-Linien in erster und zweiter Ordnung mit einem Spaltsystem der Fig. 5 aufgenommen. Man erkennt deutlich die nach kürzeren Wellen zu liegenden, durch die Blende B begrenzten Kanten der entstandenen, im Original 3 mm breiten, in 3,18-facher Vergrößerung wiedergegebenen Linienbänder, von denen die stärkere α_1-Linie und die schwächere α_2-Linie sich überlagern. Auch die Überlagerungsgrenze der α_2-Linie auf der α_1-Linie ist auf dem Spektrogramm noch wahrnehmbar.

Noch besser läßt die Photometerkurve Fig. 4 und 8 der Aufnahme die Bandbildung und die Überlagerung erkennen. Die Kante der beiden α-Linien ist ebenso steil wie die Flanken der spitzen Schwärzungskurven (Fig. 3) der mit Lochkameramethode bei 0,05 mm weitem Spalt aufgenommenen Spektrallinien des Spektrogramms von Fig. 1. Die Analyse der Photometerkurve findet sich am Schluß.

Der Verlauf der Schwärzungskurven ist nach der Auflösung der Überlagerung durch die in der zitierten Arbeit[1]) aufgestellten Formeln für die Linienbreite und die Eindringungstiefe in nicht ideale Kristalle gegeben.

Bei der Braggmethode ist darnach die Linienbreite B (in Zentimetern) bei einer Spaltweite S (in Zentimetern), wenn die photographische Platte

[1]) H. Seemann, Zur Optik der Reflexion von Röntgenstrahlen in Kristallen. III. Ann. d. Phys. **6**, 27, 1930.

senkrecht zum reflektierten Strahlenbündel und die von den Spaltbackenkanten gebildete Ebene senkrecht zum einfallenden Bündel steht,

$$B = S + \frac{\sin 2\varphi}{\mu}\left[\frac{1}{2}\ln\left(1 - k + k \cdot e^{-\frac{2\mu S}{\sin 2\varphi}}\right) - \frac{1}{3}\ln k\right]. \quad (1)$$

φ = Glanzwinkel, μ = Schwächungskoeffizient des Kristalls, k = Intensitätsverhältnis der Randstrahlen des die Linie erzeugenden parallelen Strahlenbündels, bei „Halbwertsbreite" $k = {}^1/_2$, bei „Zehntelwertsbreite" $k = {}^1/_{10}$.

Bei Anwendung der Formel (1) auf die Schneidenmethode ist $S = 2 S_0 \cos\varphi$ zu setzen. S_0 ist der Abstand Schneide—Kristall. Wenn die photographische Platte senkrecht zur reflektierenden Kristallfläche steht, so ist

$$B_s = \frac{B}{\cos\varphi}. \quad (2)$$

Wenn die Schneide den Kristall berührt, wird $S_0 = 0$ und die Saumbreite B' in Zentimetern

$$B' = -\frac{2\sin\varphi}{3\mu}\ln k. \quad (3)$$

Gleichung (3) stellt die Intensitätsabnahme (Schwärzungskurve) des durch Eindringung entstandenen Spektralliniensaumes dar, wenn man k von 0 bis 1 wachsen läßt.

Setzt man den Schwächungskoeffizient μ für Steinsalz bei der Wellenlänge 0,22 Å, der etwa den Wert 0,67 besitzt, in Formel (3) ein, so ergibt sich eine Zehntelwertsbreite des durch Eindringung entstehenden einseitig scharfrandigen Bandes von $B' = 0{,}08$ cm. Diese Breiten wurden tatsächlich gemessen.

Für Kalkspat ändert sich dieser Wert nur umgekehrt proportional dem etwas größeren Schwächungskoeffizienten. Die Größenordnung bleibt unverändert. Die vorläufigen experimentellen Prüfungen mit Kalkspat schienen zu zeigen, daß die Eindringungstiefe bzw. die Linienverbreiterung wesentlich geringer ist, als es dem Schwächungskoeffizienten entspricht. Das kann damit erklärt werden, daß der benutzte Kalkspatkristall ein sehr viel besseres Wachstum besaß als der Steinsalzkristall und sich dem Idealeinkristall weitgehend näherte. Statt Absorption tritt Extinktion schon an den obersten Gitterschichten ein oder, was dasselbe bedeutet, in dem aus Absorption und Streuung zusammengesetzten Schwächungskoeffizienten verschiebt sich das in dem oben genannten Koeffizienten etwa herrschende Gleichgewicht zugunsten der Streuung, die im vorliegenden Falle durch

Interferenz geordnet bzw. gerichtet ist. Der Streuungskoeffizient wächst bei Annäherung an die Idealstruktur des Kristalles sehr schnell und bewirkt die Totalreflexion der Strahlen schon in sehr dünner Oberflächenschicht.

Mit dieser naheliegenden Erklärung ist es aber nicht ohne weiteres in Einklang zu bringen, daß Kalkspat die Wolfram-K-Linien vier- bis fünfmal schwächer reflektiert als Steinsalz. Wenn die reine Absorption gegenüber der Streuung zurücktritt, sollte man umgekehrt annehmen, daß die Reflexion ökonomischer würde. Einen Ausweg aus diesem Widerspruch bietet vielleicht der komplizierte Bau und damit das viel punktreichere Lauediagramm des Kalkspats, wenn man gleichzeitig berücksichtigt, daß das zur Reflexion gelangende einfallende Strahlenbündel keineswegs aus parallelen Strahlen besteht. Es bietet sich infolgedessen mehr Gelegenheit für die einfallenden Strahlen, von anderen, sehr schwach besetzten Strukturflächen reflektiert zu werden.

Die Eindringungstiefe der Wolfram-K-Linien bei Steinsalz läßt sich praktisch beliebig steigern dadurch, daß man den Kristall in der Strahlen-

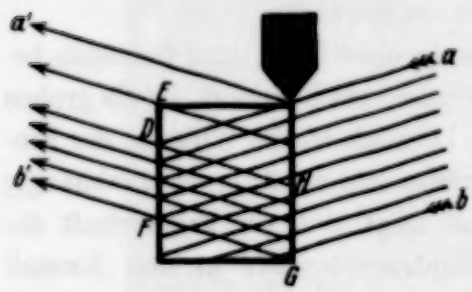


Fig. 6.

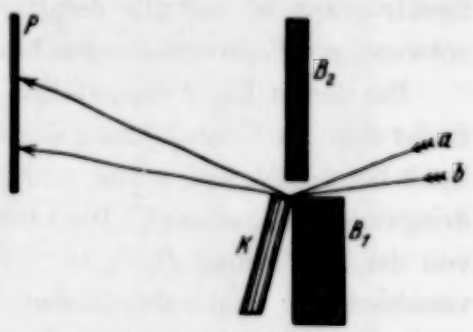


Fig. 7.

richtung so kurz wählt, daß eine nennenswerte Schwächung nicht eintritt, wie Fig. 6 zeigt. Der Kristall ist in der Richtung SE nur 3 cm lang. Alle von rechts unter dem Reflexionswinkel einfallenden, gleich intensiven Strahlen, die das rhombische Prisma $DFGH$ durchsetzten, lassen aus der Fläche DF gleichstarke reflektierte Strahlen parallel austreten. Letzteres Strahlenbündel ist um so stärker im Vergleich zu dem hellsten Strahl Sa', je kürzer der Kristall in der Richtung SE ist. Doch erreicht diese Dimensionierung ein Optimum bei einer Dicke in der Größenordnung von einigen Millimetern.

Die mit einer derartigen Anordnung erzeugten Spektrallinien haben die Form von Bändern, deren Breite durch die Parallelprojektion des Kristalls auf die photographische Platte erzeugt zu denken ist. Durch Verlängerung des Kristalls in Richtung SG können die bandförmigen Spektrallinien beliebig breit gemacht werden.

Will man diese Wirkung schmaler Kristalle eliminieren, ohne die Lochkamera oder Fenstermethode zu benutzen, so kann man auch zu der in Fig. 7 dargestellten Methode greifen, die hier erstmalig beschrieben wird und eine Weiterentwicklung der 1915[1]) beschriebenen Spektralmethode ohne Spalt und ohne Schneide darstellt. Der Kristall K, der beispielsweise ein schmales Kalkspatstück darstellen möge, wird von der Blende B_1 derart gegen die einfallenden Strahlen a und b abgeblendet, daß nur die äußerste Oberfläche seiner Schmalseite getroffen wird und zur Reflexion gelangt. Nur diese projiziert sich also in ihrer geringen Dicke auf die photographische Platte und erzeugt dort eine Linie, die um so schmaler ist, je dünner der Kristall K gewählt wird. Bei einer Dicke von 0,2 mm würde die Wolfram-K-Linie in erster Ordnung etwa 0,008 mm breit werden. Ließe man die Blende B_1 fort, so würde sich der Kristall in seiner gesamten Ausdehnung auf P projizieren.

Anordnungen dieser Art sind vom Verfasser in vieljähriger Praxis der Kristallprüfung oft benutzt worden. Der weiter unten beschriebene Spektrograph ist für alle derartigen Anordnungen des Kristalls mit den notwendigen Feinverstellungen besonders eingerichtet.

Bei der in Fig. 7 dargestellten Methode ohne Spalt und Schneide befindet sich der Kristall hinter der Blende oder, wenn man $B_1 B_2$ als groben Spalt betrachten will, hinter dem Spalt. Dennoch ist die Wirkung der Eindringungstiefe eliminiert. Die Linien besitzen eine Schärfe, die unabhängig von der Entfernung $B_1 B_2$ ist. Der Fall zeigt, daß die Eigenschaft der verschiedenen Spektralmethoden, die Eindringungstiefe in den Kristall zu eliminieren, nicht durch die Lage des Kristalls vor oder hinter dem Spalt bedingt ist. Die Einteilung der Methoden in solche mit dem Kristall vor dem Spalt, am Spalt oder hinter dem Spalt ist daher nicht kennzeichnend für die Eigenschaften der Methode, wie das vielfach angenommen wird[2]).

Die graphische Zerlegung der Photometerkurven (Fig. 4) der α_1- und α_2-Linien in dritter Ordnung ist die folgende:

Die Fig. 8 zeigt die in Fig. 4 ganz rechts erschienenen Schwärzungskurven der α_1- und α_2-Linie in dritter Ordnung in stärkerer Vergrößerung für sich allein. Die Kurve ist durch Übereinanderkopieren von drei an verschiedenen Stellen der Originallinien aufgenommenen Schwärzungskurven entstanden, um einen sicheren Mittelwert der durch die grobe Körnung hervorgerufenen Diskontinuitäten der Kurven erkennbar zu machen. Die drei Teilaufnahmen

[1]) H. Seemann, Röntgenspektroskopische Methoden ohne Spalt. Ann. d. Phys. **49**, 470—480, 1917.

[2]) M. Siegbahn, ZS. f. Phys. **50**, 443—447, 1928.

der Kurve waren auf gewöhnliche photographische Filme kopiert und wurden so zur Deckung gebracht, daß ihre parallel der Abszissenachse verlaufenden Leitlinien einander parallel waren bzw. sich deckten und die beiden Steil-

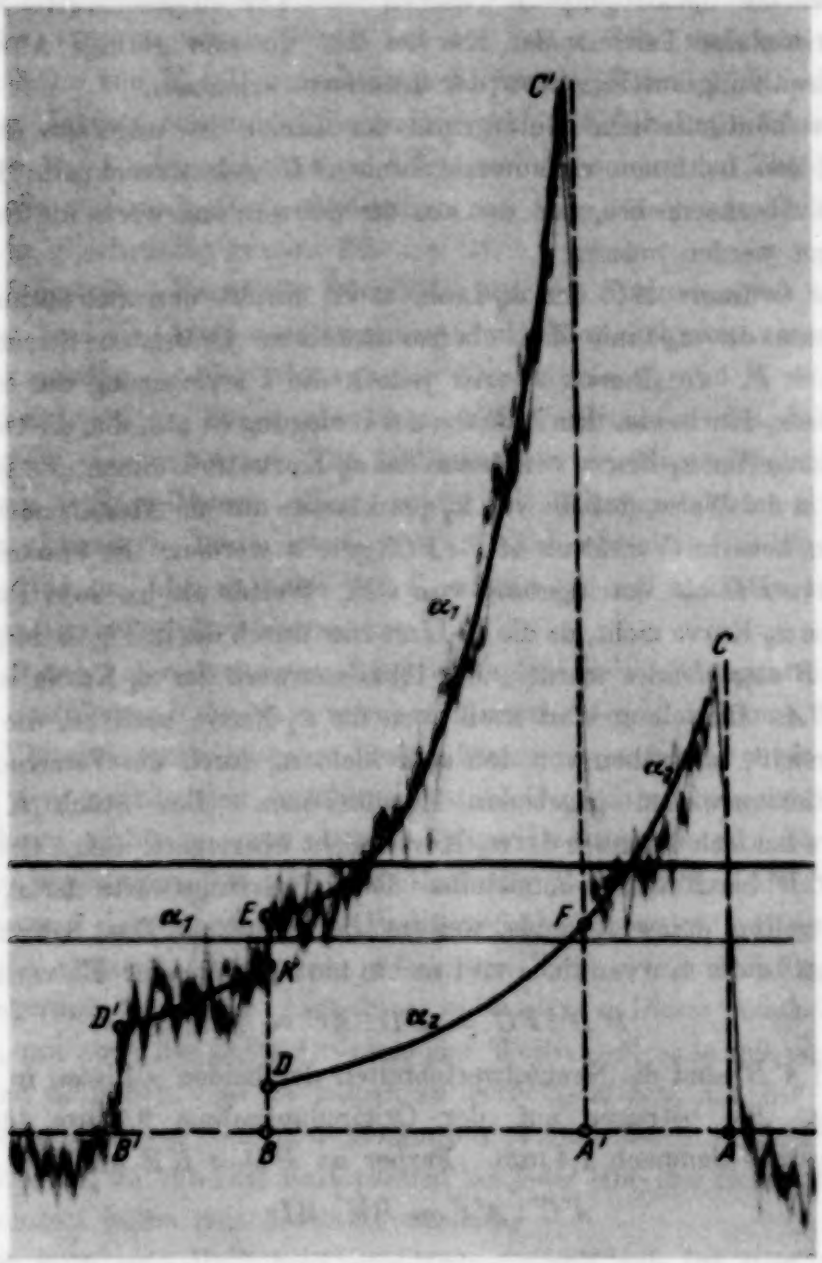


Fig. 8.

Photometerkurve der II. Ordnung der verbreiterten Wolfram-K-α_1- und α_2-Linien der Fig. 2 und 4, in 17-fach vergrößertem Maßstab gegenüber dem Originalspektrogramm, wie sie mit Bragg-Siegbahn-Spektrographen oder mit Schneidenspektrographen entstehen. Die wahren Orte der Linien liegen dicht links neben $A'C'$ bzw. AC. Die Verbreiterungen reichen bis $B'D'$ bzw. BE.

anstiege der stark geschwärzten Linienkanten sich möglichst genau deckten. Wie man sieht, ist diese letztere Deckung nahezu vollkommen, ein Zeichen für die außerordentliche Schärfe der Linienkanten auf der langwelligen Seite, die den wahren Ort der Linie darstellen, der durch die Lage der Schneide des Spektrographen gegeben ist. Die eingezeichnete Vertikale zur horizontalen Leitlinie der Kurven läßt die sehr geringe Abweichung des Schwärzungsanstieges von der Idealform erkennen.

Der kontinuierliche Untergrund der Linien ist ungefähr durch die parallel den Leitlinien verlaufende Linie AB' gekennzeichnet. Diese ist also die Abszissenachse, von der aus die Schwärzungswerte als Ordinaten gerechnet werden müssen.

Die Ordinate AC der α_2-Linie stellt direkt den Schwärzungswert der Kante der α_2-Linie dar, ebenso sämtliche Ordinaten der α_2-Kurve von C bis F. Im Punkte F tritt jedoch die Überlagerung der α_2-Kurve durch die α_1-Kurve ein. Die Aufgabe der Zerlegung ist nun die, die Ordinaten der überlagerten α_1-Kurve von denen der α_2-Kurve zu trennen. Es geschieht einfach in der Weise, daß die von α_1 punktweise auf die Abszissenachse $B'A$ gefällten Lote im Verhältnis $A'F : FC'$ geteilt werden. Es entsteht dann die Kurve FD als Verlängerung von CF. Weiter als bis zum Punkte D reicht die α_2-Kurve nicht, da die α_2-Linie hier durch die in Fig. 5 dargestellte Blende B abgeblendet wurde. Der Abszissenwert der α_2-Kurve ist daher gleich BA. Denselben Wert muß auch die α_1-Kurve besitzen, die von B' bis A' reicht, abgesehen von den sehr kleinen, durch die Verschiedenheit der Reflexionswinkel gegebenen Korrektionen. Das Stück KD' der α_1-Kurve hat sich demnach der α_2-Kurve nicht überlagert. Seine Ordinatenwerte $B'D'$ bis BK sind unmittelbar die Schwärzungswerte der α_1-Kurve.

Es gelten daher folgende weitere Beziehungen: Das Schwärzungsverhältnis beider Kurven links und rechts muß gleich sein. Es verhält sich

$$B'D' : FC' = BD : AC \sim 1 : 9.$$

AB und $A'B'$ sind die Neuntelwertsbreiten der beiden α-Linien in zweiter Ordnung. Sie betrugen auf der Originalaufnahme 2,9 mm, die Eindringungstiefe demnach 1,4 mm. Ferner ist $BD = KE$ und

$$A'C' : A'F = BE : BD.$$

Wie man aus der Kurve entnehmen kann, stimmen diese Verhältnisse überraschend gut. Der auffallende Unterschied in der Schärfe der Linienkanten auf der rechten und auf der linken Seite ist zum Teil durch die Trägheit des Elektrometerfadens des Mikrophotometers hervorgerufen. Der Ausschlag von Wert AC und von Wert FC' erfolgt wegen

der Schärfe der Grenze in so kurzer Zeit, daß etwa noch vorhandene Diskontinuitäten nicht mehr zum Ausdruck kommen. Weiterhin war aber auch der Kristall an der Stelle, wo die Strahlen austreten, die die linken Linienkanten entwerfen, bearbeitet und daher für die feinsten Reflexionsmessungen verdorben. Die Austrittsstelle lag nicht wie in Fig. 5 auf der Oberfläche, sondern wie in Fig. 6 auf der Seitenfläche zwischen DE in nächster Nähe von E. Demnach ist der Sprung EK und $D'B'$ mit hinreichender Schärfe erkennbar, besonders auch auf der Reproduktion der Aufnahme Fig. 2. Diese Aufnahme zeigt im Vergleich zu den Photometerkurven, wie außerordentlich empfindlich das Auge für feinste Helligkeitssprünge in gleichmäßig grauen Flächen ist.

Die langwellige Kante der β-Linie ist auf dem Spektrogramm schlecht erkennbar, weil die Linien unterexponiert sind. Aber auch wenn sie reichlich exponiert werden, ist der Abstand der Kanten von β_3 und β_1 nicht mit Genauigkeit meßbar, da er nur einen kleinen Bruchteil des Abstandes der α_1- und α_2-Linien beträgt. Die Auflösung von so geringen Wellenlängendifferenzen an Bandkanten gelingt weder mit Mikrophotometer noch mit Ionisationskammern hinreichend genau. Der obige zu niedrige Wert de Broglies und der zu hohe von Crofutt ist das unsichere Resultat einer derartigen Bandkantenmessung.

Fig. 9 zeigt den benutzten Spektrographen in der Aufsicht in einer älteren Ausführung. In dem schwarzen geschlossenen Gehäuse befindet sich das Uhrwerk zum Schwenken des Spektrographen. Es war so eingestellt, daß bei den vorliegenden Aufnahmen um $1{,}5^0$ geschwenkt wurde. Diese Schwenkung reichte aus, um auch in dritter Ordnung die α-Linien gleichzeitig zu exponieren. Da der Brennfleck der Röntgenröhre etwa 10 mm breit war und sich daher in einer Breite von $1^1/_2$ Bogengrad auf die photographische Platte projizierte, so wurde ein Bereich von drei Bogengrad des Spektrums bei einer Aufnahme entworfen. Dieser Winkelbereich genügte, um auch die dritte Ordnung der Wolfram-K-Serie mit einer Aufnahme zu umfassen. Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß der mittlere Teil dieses Gebietes bei den genannten Verhältnissen ununterbrochen bestrahlt wird, während die Randpartien bei jeder Hin- und Herschwenkung nur je einmal kurze Zeit bestrahlt werden.

Eine konstante Helligkeitsverteilung erreicht man bei einem Brennfleck gegebener Breite nur dann, wenn der Schwenkbereich dreimal so groß ist als der Konvergenzwinkel, unter dem der Brennfleck vom Spalt aus gesehen wird. Da eine derartig große Schwenkung im vorliegenden Falle zu außerordentlich langen Expositionszeiten geführt hätte, wurde

die Einstellung so vorgenommen, daß die Mitte des auf die Platte reflektierten divergenten Strahlenbündels auf die β_1- und β_3-Linien in dritter

Fig. 9.
Spektrograph für Lochkamera-, Schneiden- und Fenstermethode mit Verlängerungsansatz für die „optische Länge" 60 cm. Die Umstellung auf die verschiedenen Methoden erfolgt durch einfaches Verschieben der am rechten Ende der Kamera sichtbaren Kristallbrücke, die Bestimmung des Nullpunktes für Absolutmessungen durch Umlegen dieser Brücken um ihre horizontale Symmetrieachse, also ohne Teilkreis (Phys. ZS. **27**, 10—22, 1926).

Ordnung fiel, die im vorliegenden Falle am meisten interessierte. Diese wurden also länger exponiert als die α-Linien in zweiter und dritter Ordnung. Die α-Linien in zweiter Ordnung, die an und für sich weit heller sind als

die in dritter Ordnung, lagen ganz am Rande des auf die Platte gelangenden Strahlenbündels, sie wurden daher mehrfach kürzer exponiert, als die $\beta_1\,\beta_3$-Linien der dritten Ordnung. Nur durch Wahl dieser modifizierten Expositionszeit gelingt es, die Linien derart gleichmäßig zu exponieren, daß eine gegenseitige Vermessung ausgeführt werden kann. Um mit der Schwärzung innerhalb des annähernd proportionalen Ausschlages des selbstregistrierenden Mikrophotometers zu bleiben, darf andererseits nicht zu starke Schwärzung der Linien eintreten. Schon aus diesem Grunde muß bei Präzisionsmessungen für gleichmäßige Schwärzung durch abgestufte Exposition der einzelnen Liniengruppen gesorgt werden. Liniengruppen, die außerhalb des gewählten Bestrahlungsbereiches liegen, exponiert man am besten für sich allein, indem man die Kamera um den entsprechenden Bogenbetrag von Hand herumdreht und um diese Mittelstellung herum mittels Uhrwerk wiederum um etwa 1,5° eine Schwenkaufnahme vornimmt, bis die gewünschte Exposition erreicht ist.

Um kostspielige Fehlaufnahmen zu vermeiden, wendet man gerade bei den sehr harten Linien mit Vorteil folgendes Verfahren an. Man stellt zwischen der Aufnahmeplatte und dem Spalt an einer der anderen Anschlagsstellen für das photographische Material einen Probefilmstreifen auf, der nach einer schätzungsweise ausreichenden Expositionszeit herausgenommen und entwickelt wird. Aus der Schwärzung kann man in bekannter Weise berechnen, wie lange die Aufnahme auf der nicht herausgenommenen Platte gegebenenfalls noch exponiert werden muß.

Wenn Spektralgebiete untersucht werden, die in dem Probefilm zu stark absorbiert werden, stellt man den Film nur in halber Höhe wie die Hauptaufnahmeplatte auf, gegebenenfalls auch nur in ein Drittel dieser Höhe, so daß nur ein Teil der Hauptaufnahme von dem Probefilm beschattet wird.

Die vorher auf der Hauptaufnahme schon ausexponierten Liniengruppen bedeckt man während der Nachexposition der anderen Linien am besten mit einer Blende, damit sie durch die unvermeidlichen Streustrahlen nicht verschleiert werden. Um diese Streustrahlen nach Möglichkeit herabzusetzen, benutzt man außerdem entsprechende Filter aus Kupferblech, die die gesuchten Linien nicht allzusehr schwächen, die weichere Streustrahlung aber zum größten Teil beseitigen, vor allen Dingen auch das weiche kontinuierliche Spektrum in den höheren Ordnungen der Linien.

Der Spektrograph besitzt alle Vorrichtungen zu bequemster Ausführung dieser aus den Gebrauchsanweisungen der Apparate bekannten Hilfsmittel. Die Abbildung läßt die auf dem schwarzen Uhrwerksgehäuse

sitzende Laufbahn der trapezförmigen Hauptkamera erkennen. Die vertikale Schwenkachse befindet sich unter der rechts am Kopf sitzenden verstellbaren

Fig. 10.

Fenstermethode. Eine dünne Kristallplatte sitzt wie ein Fenster vor dem Spalt. Die Blendenkante *m* verhindert, daß direkte Strahlung durch den Kristall und den Spalt *S n* hindurch auf die Platte gelangt.

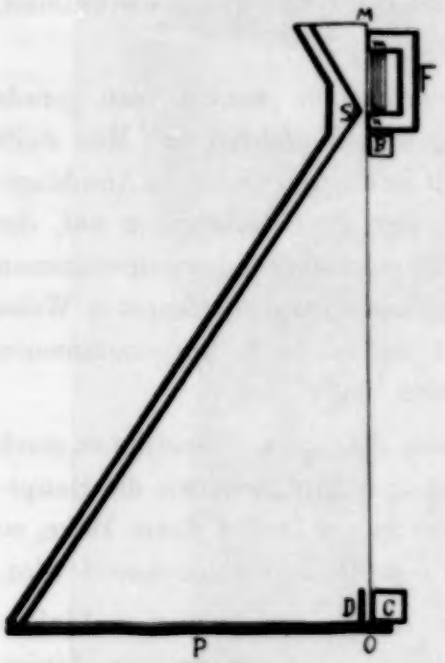


Fig. 11.

Lochkameramethode. Der Kristall reflektiert die von seiner Oberfläche gespiegelten Strahlen durch den Spalt *S n* hindurch in die Spaltkamera (Lochkamera).

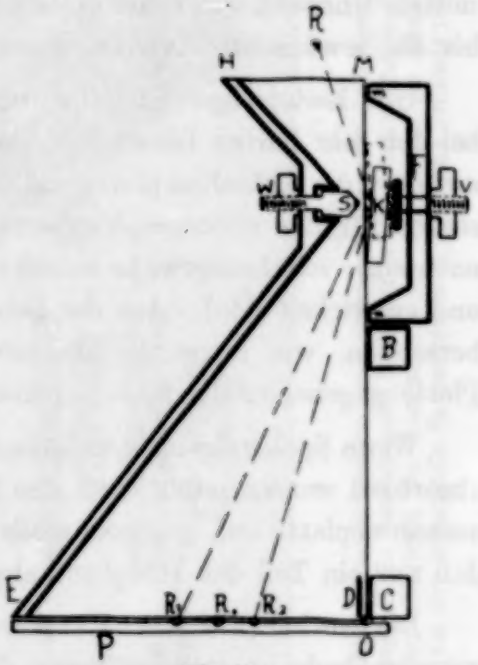


Fig. 12.

Schneidenmethode. Der Kristall sitzt gegenüber einer Schneide *S* in einem Abstande, der halb so groß zu wählen ist wie die beabsichtigte Linienbreite, von der Eindringungstiefe in den Kristall abgesehen.

Die Nullpunktsbestimmung aller drei Methoden erfolgt durch Doppelaufnahmen auf dieselbe Platte übereinander, indem die Kristallbrücken *F*, in denen die Kristalle befestigt sind, derart umgelegt werden, daß *m* und *n* bei den beiden Aufnahmen vertauscht liegen.

Schneide (*S* in den Fig. 10, 11, 12). An der linken Seite der Laufbahn sitzt eine Gradteilung, an der die Schwenkung der Kamera abgelesen werden kann.

Die in der trapezförmigen Kamera sichtbaren weiß erscheinenden horizontalen Stege sind die Anschlagsflächen für das photographische Material in den Abständen $7^1/_2$, 15 und 30 cm, von der Schneide aus gerechnet. Um auch Aufnahmen in größeren Abständen bis zu 60 cm von der Schneide machen zu können, ist die links an der trapezförmigen Kamera sichtbare Verlängerungskamera (ohne Deckel abgebildet) angebracht. Sie hat nochmals zwei Schlitze zum Einsetzen von Kassetten für das photographische Material. Um den Abstand Platte—Schneide bzw. Platte—Spalt genau messen zu können, sind in den Kassetten und Kamerawänden verschließbare Löcher angebracht, durch die mittels des Kathetometerfernrohrs oder eines sonstigen Meßinstruments die Kanten der Platten sichtbar sind, während sie in den Kassetten oder an den Anschlagstegen der Hauptkamera sitzen. Die Schneide wird dadurch freigelegt, daß die Kristallbrücke F (Fig. 10 bis 12), die in Fig. 9 am rechten Ende der Kamera gut erkennbar ist, abgenommen wird. Durch geeignete Beleuchtung, abwechselnd von rechts und links, ist es leicht, eine einwandfreie Messung der Lage der Schneidenkante einerseits und der Plattenkanten andererseits auszuführen. Die Meßgenauigkeit ist durch die des Meßinstruments bedingt.

Das Geheimnis der Güte des Spektrographen liegt in der Hauptsache in seiner Einfachheit und Festigkeit und insbesondere in der Vermeidung einer Drehvorrichtung des Kristalls gegenüber der Platte. Das Prinzip der langen dünnen Röhren auf hohen schmalen Säulen und langen drehbaren Armen, die eine viel zu elastische Verbindung zwischen Platte und Kristall bilden (sogenannte Tubus-Spektrometer), wurden schon vor 14 Jahren vom Verfasser für Präzisionsspektroskopie, insbesondere für die die allerhöchsten Ansprüche stellende Kristallprüfung, aufgegeben, nicht nur wegen ihrer Schwingungsfähigkeit, sondern auch wegen ihrer Temperaturempfindlichkeit. Die trapezförmige Kamera samt dem die Schneidenverstellung enthaltenden Kopf ist aus einem Stück Spezialmetall gegossen. Der Kristall wurde im vorliegenden Falle wegen seiner Größe einfach gegen die vertikale in der Ebene der Schneidenkante liegende Anschlagfläche sanft angepreßt. Das System Kristall—Spalt—Platte bildete somit ein starres Ganzes, das auf dem Uhrwerksmechanismus hin und her bewegt wurde. Die Verschraubung des Verlängerungsansatzes der Kamera ist gleichfalls so fest, daß Gleitverschiebungen durch Wärmeausdehnungen nicht denkbar sind.

Die Starrheit der ganzen Kamera widersteht auch den normalen Erschütterungen in den Röntgenzimmern, ohne daß der Apparat auf eine

besondere gepolsterte Unterlage gestellt zu werden braucht. Er stand bei den obigen Aufnahmen auf einem dünnen dreibeinigen Metallstativ auf einem Fußboden, der vom Arbeiten von in der Nähe befindlichen Werkzeugmaschinen erschüttert wurde. Dank der besonderen Lagerung der Kamera auf dem Uhrwerksgehäuse können sich derartige Erschütterungen nicht in solchem Maße auf die Kamera übertragen, daß eine merkliche Verbiegung durch Schwingungen eintreten könnte. Die stärksten Proben ihrer Festigkeit erfuhr die Kamera jedoch beim Aufziehen des Uhrwerks mit der Hand in den Pausen innerhalb der Exposition. Der Ersatz des Elektromotorantriebs durch Uhrwerke hat sich wegen der Empfindlichkeit der Elektromotoren gegen die Stromstöße im Röntgenapparat und deren unberechenbare Rückwirkung nicht nur auf das eigene Leitungsnetz, sondern auch noch auf benachbarte sonst unabhängige Leitungsnetze mehr und mehr durchgesetzt.

Auch auf die Temperaturkonstanz konnte keine Rücksicht genommen werden. Es mußten aus betriebstechnischen Gründen während der Aufnahmen Pausen von 2 bis 16 Stunden eingelegt werden, obwohl die höchste Expositionszeit nur 8 Stunden betrug. Während der Expositionen kamen Temperaturunterschiede zwischen 15° und 22° C vor.

Die Zweckmäßigkeit der allgemeinen Konstruktion des beschriebenen Universalspektrographen für Lochkamera-, Schneiden- und Fenstermethode läßt sich mit derartigen Gewaltproben am besten beweisen. Es bedarf keiner Erwähnung, daß die hier erreichte Genauigkeit bei Aufnahmen in erschütterungsfreien und konstant temperierten Räumen sich höchstwahrscheinlich noch erheblich steigern läßt, so daß die Hoffnung besteht, alsbald wirkliche Präzisionsmessungen der K-Serie der Schwermetalle ausführen zu können, an denen es heute noch mangelt.

Für die Benutzung des selbstregistrierenden Mikrophotometers im Physikalisch-Chemischen Institut bin ich Herrn Prof. v. Hevesy zu großem Dank verpflichtet.

Der Zustandsbegriff in der Quantenmechanik.

Von **Arthur March** in Innsbruck.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 14. Oktober 1931.)

Es wird an einem einfachen Beispiel gezeigt, daß man sich in Widersprüche verwickelt, wenn man der Deutung von quantenmechanischen Meßexperimenten den klassischen Zustandsbegriff zugrunde legt. Die Unbestimmtheit, mit der ein solches Experiment die Zustandsgrößen liefert, darf nicht als Ungenauigkeit verstanden werden. Da der Zustand eines jeden Systems durch einen Vektor im Hilbertraum repräsentiert wird, kann er, auch wenn es sich um den einfachen Fall einer einzigen Partikel handelt, im allgemeinen nur durch unendlich viele Versuche bestimmt werden.

Es bedarf oft einer recht eindringlichen Besinnung, um die scheinbaren Widersprüche aufzuklären, in die man sich bei der quantenmechanischen Deutung von Meßexperimenten leicht verwickelt. Diese Widersprüche entspringen daraus, daß man den eigentümlichen und gänzlich ungewohnten Sinn nicht beachtet, in welchem die Quantenmechanik den Begriff „Zustand eines Systems" verwendet, und man stößt auf sie bereits bei der Diskussion der grundlegendsten Gedankenversuche. Um sie an einer typischen Überlegung zu demonstrieren, denken wir uns die x- und y-Koordinate eines freien Elektrons nach der Methode der Lochkamera in der Weise bestimmt, daß wir die Partikel mit einem Lichtstrahl der Wellenlänge λ beleuchten und dasjenige gestreute Licht beobachten, das durch die kreisförmige Öffnung eines im Abstand a oberhalb der xy-Ebene aufgestellten Schirms S dringt (vgl. Fig. 1). Vom Elektron sei angenommen, daß es sich vor der Messung entlang der x-Achse mit einem bekannten Impuls bewege. Wird der Versuch mit einem einzigen Lichtquant durchgeführt, das etwa in der y-Richtung auf das Elektron trifft und von diesem nach der Öffnung hin reflektiert wird, so wird das Quant auf dem Projektionsschirm S' (im Abstand b oberhalb S) innerhalb des zentralen Beugungskreises auftreffen, der gemäß der klassischen Optik von einer

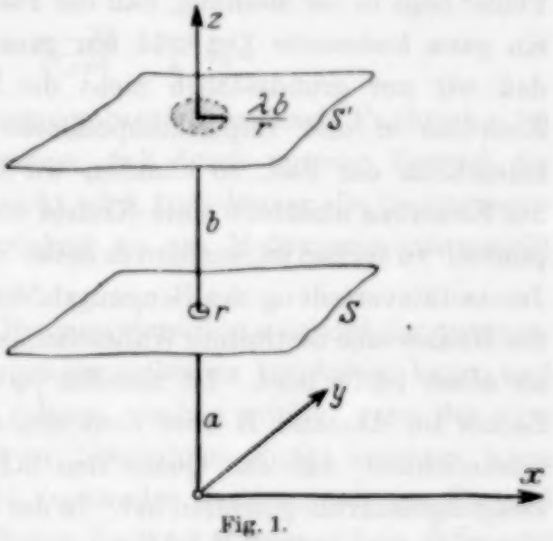


Fig. 1.

Lichtwelle der Wellenlänge λ nach dem Durchgang durch die Öffnung auf S' erzeugt wird. Der Radius dieses Beugungskreises ist von der Größenordnung $\lambda b/r$, wenn r der Radius der Öffnung ist. Und die Lokalisierung der Partikel beruht nun auf dem Gedanken: wenn wir die Einschlagstelle des Quants durch den Mittelpunkt der Öffnung hindurch auf die xy-Ebene projizieren, so trifft die Projektion einen Punkt P, der vom gesuchten wahren Ort des Elektrons einen Abstand bis zu $\lambda b/r \cdot a/b = \lambda a/r$ hat. Innerhalb dieses Betrages bleiben die x- und y-Koordinate der Partikel prinzipiell unbestimmt, weil wir die Lage der Einschlagstelle innerhalb des Beugungskreises nicht kennen. Zugleich verliert auch der Impuls des Elektrons seine Bestimmtheit. Wir wissen vom Quant nur, daß es sich nach der Reflexion auf die Öffnung zu bewegt, daß also der Winkel ϑ, den seine Impulsrichtung mit der z-Achse bildet, zwischen 0 und r/a liegt. Die Folge ist, daß sich der Impuls des Quants und damit, wegen der Erhaltung des Impulses, auch der des Elektrons nur bis auf einen möglichen Fehler von $h\nu/c \cdot r/a = hr/\lambda a$ angeben läßt. Für das Produkt der Unsicherheiten, mit denen Koordinate und Impuls nach der Messung bekannt sind, ergibt sich somit ein Wert von der Größenordnung h.

So einleuchtend diese ganze Überlegung auf den ersten Blick erscheint, sie ist vom Standpunkt der Quantenmechanik aus betrachtet falsch. Der Fehler liegt in der Meinung, daß der Partikel unmittelbar nach der Messung ein ganz *bestimmter* Ort und ein ganz *bestimmter* Impuls zukommt und daß wir nur grundsätzlich nicht die Möglickkeit haben, die Werte der Koordinaten und Impulskomponenten *genau* zu ermitteln. Wäre dies tatsächlich der Fall, so könnten wir nicht nur behaupten, daß der Ort des Elektrons innerhalb eines Kreises vom Radius $\lambda a/r$ um den Projektionspunkt P zu suchen ist, sondern es ließe sich darüber hinaus noch die klassische Intensitätsverteilung des Beugungsbildes dazu ausnutzen, um jedem Punkt des Kreises eine bestimmte Wahrscheinlichkeit zuzuordnen, daß das Elektron an dieser Stelle liegt. Ist nämlich $|\varphi(R)|^2$ die Intensität des Beugungsfleckes im Abstand R vom Zentrum, so ist $|\varphi(R)|^2$ zugleich die Wahrscheinlichkeit, daß das Quant den Schirm S' in der Entfernung R vom Beugungszentrum getroffen hat. In der xy-Ebene bestünde dann die Wahrscheinlichkeit $\left|\varphi\left(\frac{bR}{a}\right)\right|^2 \frac{b\,dR}{a}$, daß sich das Elektron in einem Abstand zwischen R und $R + dR$ vom Punkt P befindet, oder eine aus der Funktion φ zu berechnende Wahrscheinlichkeit $|u(x)|^2 \cdot dx$, daß es in der x-Richtung von P um eine Strecke zwischen x und $x + dx$ absteht. Der nach der Messung bestehende Zustand der Partikel würde sich also durch einen

Vektor $\mathfrak{x}$ des Hilbertraumes darstellen lassen, der nach den zur Koordinate x gehörigen Hauptachsenrichtungen die Komponenten $u(x)$ hat. In der Zerlegung nach den Hauptachsen der Impulskomponente p_x liefert derselbe Vektor eine Funktion $w(p_x)$, die nach der Quantenmechanik mit $u(x)$ in der Beziehung

$$w(p_x) = \frac{1}{\sqrt{h}} \int dx \cdot u(x) \cdot e^{\frac{2\pi i}{h} x p_x}$$

steht und durch $|w(p_x)|^2 \cdot dp_x$ die Wahrscheinlichkeit angibt, daß p_x einen Wert zwischen p_x und $p_x + dp_x$ hat. Den Größen x und p_x entsprechen die Erwartungswerte:

$$\bar{x} = \int dx \cdot |u(x)|^2 \cdot x, \quad \bar{p}_x = \int dp_x \cdot |w(p_x)|^2 \cdot p_x,$$

von denen die Einzelwerte im Mittel um einen Betrag Δx bzw. Δp_x abweichen, die definiert sind durch:

$$(\Delta x)^2 = \int dx\, |u(x)|^2 (x - \bar{x})^2, \quad (\Delta p_x)^2 = \int dp_x \cdot |w(p_x)|^2 (p_x - \bar{p}_x)^2.$$

Da nun unsere Messung die Größen x und p_x mit derjenigen Genauigkeit erfaßt, die überhaupt erreichbar ist, so sollte man erwarten, daß für den durch die Beugungsfunktion $u(x)$ beschriebenen Vektor das Fehlerprodukt $\Delta x \cdot \Delta p_x$ den kleinstmöglichen Wert hat. Das ist aber nicht der Fall. Denn das Produkt $\Delta x \cdot \Delta p_x$ erreicht, wie sich zeigen läßt[1]), seinen kleinsten Wert nur für ein $u(x)$ von der Art:

$$u(x) = \text{const}\, e^{-\frac{(x-\bar{x})^2}{2(\Delta x)^2} - \frac{2\pi i}{h} \bar{p}_x x}$$

Von dieser Form ist die aus der Beugungstheorie berechnete Funktion $u(x)$ nicht und es würde sich somit ergeben, daß durch unseren Versuch die maximale Genauigkeit gar nicht erreicht wird, trotzdem er alle Bedingungen erfüllt, die hinsichtlich der Genauigkeit an ein Meßexperiment gestellt werden können.

Es geht daraus hervor, daß die Beugungsfunktion $u(x)$ mit der quantenmechanischen Deutung des Meßvorganges nichts zu tun haben kann, und da diese Funktion sich notwendig geltend machen müßte, wenn das vom Elektron reflektierte Quant von einem bestimmten Punkt ausginge, kann ihre Bedeutungslosigkeit nur dahin verstanden werden, daß der Partikel in dem durch die Messung geschaffenen Zustand *überhaupt kein definierter Ort und auch kein definierter Impuls zukommt*. Tatsächlich ist dies die Meinung der Quantenmechanik; daß wir die genauen Werte von Koordinate und Impuls nicht angeben können, liegt nicht an der Messung,

[1]) Vgl. W. Heisenberg, Die physikalischen Prinzipien der Quantentheorie. S. 11.

sondern daran, daß eben keine genauen Werte vorhanden sind. Daher ist jede Überlegung irreführend, die bewußt oder unbewußt die Existenz eines bestimmten, nur nicht bekannten Ortes oder Impulses voraussetzt. So darf man z. B. nicht sagen, es bestehe die und die Wahrscheinlichkeit, daß sich das Elektron an diesem oder jenem Punkt befindet, sondern kann korrekterweise nur von der Wahrscheinlichkeit sprechen, es dort anzutreffen, wenn man ein *neues* auf eine genaue Ortsmessung zielendes Experiment anstellt. Aber ein solches Experiment bestimmt nicht etwa den genauen Ort, den das Teilchen vorher eingenommen hat, sondern *stellt diesen Ort erst her*, indem es den ursprünglichen Zustand zerstört und einen neuen erzeugt, in welchem das Elektron einen definierten Ort hat. Genau dieselben Verhältnisse liegen ja auch beim stationären Zustand eines Atoms vor, der ebenfalls hinsichtlich des Elektronenortes nicht definiert ist, so daß von der Wahrscheinlichkeit eines bestimmten Ortes nur in Hinblick auf ein Experiment gesprochen werden kann, das durch Aufhebung des stationären Zustandes das Elektron lokalisiert (wobei die Energie ihre Definition verliert).

Bei dieser Sachlage kann kein Zweifel sein, daß wir den Versuch mit der Lochkamera nicht richtig deuten, wenn wir aus den Beugungsgesetzen sowie der Unbestimmtheit der Richtung, in der das Quant vom Elektron abspringt, auf eine Ungenauigkeit der Koordinate und der Impulskomponente im Betrage von $\lambda a/r$ bzw. $hr/\lambda a$ schließen. Daß diese Deutung zu Widersprüchen führen muß, kann den, der sich über das Wesen einer physikalischen Messung im klaren ist, nicht verwundern. Eine Messung besteht darin, daß ein mit dem System vorgenommener Prozeß in bestimmter Weise ausgelegt wird, so daß ihm gewisse Zahlen zugeordnet werden können; sie setzt demnach immer eine schon fertige Theorie voraus und ihr Resultat ist nur dann sinnvoll, wenn es auf Grund derselben Theorie gewonnen worden ist, für die es verwendet werden soll. Daher darf einer quantenmechanischen Messung nicht der Zustandsbegriff der alten Mechanik zugrunde gelegt werden, sondern man muß sich bei der Durchführung einer solchen Messung konsequenterweise an die Begriffe und Sätze der Quantenmechanik halten, die jeden Zustand eines Systems durch einen Vektor $\mathfrak{x}$ im Hilbertraum darstellt und von diesem Vektor annimmt, daß er sich für ein abgeschlossenes System nach dem Gesetz $\frac{d\mathfrak{x}}{dt} = \frac{2\pi i}{h} H\mathfrak{x}$ verändert. Dann gelangt man aber zur folgenden Auffassung des Meßvorganges: Wenn die Impulse von Elektron und Quant vor der Messung genau bekannt sind, so ist der Anfangszustand des aus den beiden Partikeln

bestehenden Systems ein „reiner Fall", der durch zwei in der x- bzw. y-Richtung fortschreitende de Broglieschе Wellen beschrieben wird. Wirken nun Elektron und Quant aufeinander ein, so muß wegen der Abgeschlossenheit des Systems aus dem ursprünglichen Zustand wieder ein reiner Fall hervorgehen, den wir uns in der Weise dargestellt denken, daß wir jeder Partikel ein Wellenpaket von vorläufig noch unbekannter Zusammensetzung zuordnen. Diese Pakete nehmen verschiedene Wege, müssen aber im Augenblick ihrer Entstehung denselben Raum überdecken und eben dieser Raum ist es, innerhalb dessen der Ort des Elektrons unmittelbar nach dem Zusammenstoß nicht definiert ist. Um ihn zu bestimmen, gehen wir von der Tatsache aus, daß das Quant jenseits des Schirms S beobachtet wird, also mit Sicherheit die Öffnung passiert. Diese Sicherheit ist aber nur gegeben, wenn auch das Wellenpaket des Quants gegen die Öffnung zu läuft und sich dabei so zusammenschnürt, daß es von dieser in seiner ganzen Ausdehnung aufgenommen wird[1]). Denn anderenfalls wäre es ja nicht sicher, daß das Quant durch die Öffnung hindurchkommt, sondern es bestünde eine gewisse Wahrscheinlichkeit, daß es seitlich davon auf den Schirm trifft.

Sowie das Paket die Öffnung passiert, erfahren seine Wellen eine Beugung und es sieht aus, als ob es dadurch in einen diffusen Nebel aufgelöst würde, womit die Möglichkeit einer Ortsmessung verloren ginge. Tatsächlich tritt aber, wie sich zeigen läßt, eine solche Auflösung nicht ein, sondern das Paket verhält sich nach dem Durchgang genau so, als ob überhaupt keine Beugung stattgefunden hätte. Zum Beweis genügt es, an das allgemeine Kirchhoffsche Beugungsgesetz zu erinnern, wonach die Lichterregung s in einem Punkte jenseits des Schirms sich aus der an den Elementen df der Schirmfläche bestehenden Erregung bestimmt zu

$$4\pi s = \int df \left\{ \frac{\partial \frac{s(t-r/c)}{r}}{\partial r} \cos(nr) - \frac{1}{r} \frac{\partial s(t-r/c)}{\partial n} \right\}.$$

[1]) Allein aus dem Auftreten des Quants jenseits des Schirms S ließe sich auf ein solches Verhalten des Wellenpakets nicht schließen. Der Schluß wird erst berechtigt, wenn wir *ausschließlich* diejenigen Fälle betrachten, in denen das Quant jenseits S zur Beobachtung gelangt (und nur auf die kommt es bei der Messung an). Das läuft darauf hinaus, daß wir den Zustandsvektor des Elektrons auf ein bestimmtes Gebiet des Hilbertraumes projizieren; auf dasjenige Gebiet nämlich, das alle und nur die Fälle umfaßt, in denen das Quant durch die Öffnung geht. Für diese Projektion gilt wie für den ursprünglichen Vektor das Gesetz $\frac{d\mathfrak{x}}{dt} = \frac{2\pi i}{h} H\mathfrak{x}$ und daher auch die Darstellbarkeit durch ein Wellenpaket.

Da die Wellen unseres Pakets nur in der Öffnung eine Erregung hervorrufen, während sie sich an jeder anderen Stelle des Schirms durch Interferenz gegenseitig aufheben, so ist der Wert des Integrals der gleiche, ob der Schirm vorhanden ist oder nicht. Das Paket hält also auch noch jenseits S zusammen und ändert überdies auf dem ganzen Wege von seiner Ausgangslage bis S' kaum merklich seinen Querschnitt. Denn wir werden gleich sehen, daß seine Wellen $e^{2\pi i (p_x x + p_y y + p_z z)/h}$ in den Größen p_x und p_y nur um kleine Beträge von der Größenordnung $\Delta p_x = \Delta p_y = h/r$ von einander abweichen und diese angenäherte Homogenität des Wellengemisches ist bekanntlich eine Gewähr, daß die Ausdehnung des Pakets in der x- und y-Richtung wenigstens eine gewisse Zeit hindurch nahe unverändert bleibt. Also trifft das Paket den Schirm S' in einem Kreis von der Größe der Öffnung und dieser Kreis bestimmt durch den Zylinder, den er mit der Öffnung bildet, den gleichgroßen Bereich der xy-Ebene, den das Elektron nach dem Zusammenstoß mit dem Quant einnimmt. Die Unbestimmtheit Δx der Koordinate hat somit nicht den eingangs berechneten Betrag $\lambda a/r$, sondern $2r$. Das besagt allerdings nicht, daß sie deshalb von λ unabhängig ist; denn damit das Wellenpaket durch die Öffnung kommt, darf es keine Wellen enthalten, deren $\lambda > 2r$, so daß also eine genaue Ortsbestimmung nur mit extrem kurzwelligem Licht durchführbar ist.

Für λ existiert außer der oberen Grenze auch noch eine untere. Ist nämlich ν die Schwingungszahl des verwendeten Lichtes und E die anfängliche kinetische Energie des Elektrons, so kann die Energie des Quants nach der Reflexion sicher nicht größer sein als $h\nu + E = h\nu_0 = \frac{hc}{\lambda_0}$. Dieser Schluß ist korrekt, weil der Satz von der Erhaltung der Energie ja auch in der Quantenmechanik gilt. Also variiert im Wellenpaket des Quants die Wellenlänge zwischen λ_0 und $2r$ und dem entspricht wegen $p = h/\lambda$ eine Unbestimmtheit von p im Betrag von $\Delta p = h\left(\frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{2r}\right)$. Ebenso groß muß das Δp des Elektrons sein, weil nach dem Impulssatz (an dem auch die Quantenmechanik festhält) der gesamte Impuls des Systems Elektron + Quant erhalten bleibt. Das Fehlerprodukt von Koordinate und Impuls ist demnach sowohl für das Elektron wie für das Quant gegeben durch $\Delta x \cdot \Delta p_x = \Delta y \cdot \Delta p_y = h\left(\frac{2r}{\lambda_0} - 1\right)$, woraus hervorgeht, daß das Produkt nur dann den kleinstmöglichen Wert h hat, wenn der Radius r der Öffnung die von der Gesamtenergie des Systems abhängige

Größe λ_0 hat. Nur in diesem Falle haben die Funktionen $u(x)$ und $w(p_x)$ die Form

$$u(x) = \text{const}\, e^{-\frac{(x-\bar{x})^2}{2(\Delta x)^2} - \frac{2\pi i}{h}\bar{p}_x x}, \quad w(p_x) = \text{const}\, e^{-\frac{(p_x-\bar{p}_x)^2}{2(\Delta p_x)^2} + \frac{2\pi i}{h}\bar{x}(p_x-\bar{p}_x)},$$

weil sich mit anderen Funktionen ein Zustand mit $\Delta x \cdot \Delta p_x \sim h$ nicht erreichen läßt. Trifft dagegen die Bedingung nicht zu[1]), so ist das Fehlerprodukt $> h$ und es fragt sich dann, durch welche Funktionen $u(x)$ und $w(p_x)$ der Zustand in einem solchen Falle zu beschreiben ist.

Die Antwort auf diese Frage liegt im folgenden. Man darf nicht glauben, daß ein einzelnes mit Hilfe der Lochkamera oder eines anderen Meßinstruments unternommenes Experiment bereits ausreicht, um den Zustand des Elektrons eindeutig festzulegen (außer, das Experiment wird so durchgeführt, daß es eine *genaue* Orts- oder Impulsmessung zur Folge hat). Das geht schon daraus hervor, daß in den eben erwähnten Funktionen, die für den Fall eines kleinsten $\Delta x \cdot \Delta p_x$ gelten, die Erwartungswerte $\bar{x}$ und $\bar{p_x}$ auftreten, die nur einer großen Zahl von Versuchen entnommen werden können. Das Ergebnis eines einzigen Versuches besteht lediglich in der Feststellung des Ortes, an welchem das Quant auf dem Schirm S' aufschlägt; dieser Ort steht zum Kreis, den das Wellenpaket auf S' erzeugt, in der Beziehung, daß er vom Mittelpunkt desselben einen Abstand $\leqq 2r$ hat und vom Bereich der xy-Ebene, den das Elektron einnimmt, läßt sich daher nur sagen, daß er innerhalb eines bestimmten Kreises vom Radius $2r$ liegt. Begnügt man sich mit dieser Angabe, so ist die Kenntnis des Zustandes mit einer wirklichen Ungenauigkeit behaftet, die mit der prinzipiellen Unbestimmtheit quantenmechanischer Aussagen nichts zu tun hat. Exakt (im Sinne der Quantenmechanik) ist der Zustand erst erfaßt, wenn der Bereich des Elektrons fehlerfrei bekannt ist und wenn man außerdem noch für jeden Punkt dieses Bereiches die Wahrscheinlichkeit kennt, daß das Elektron bei einer genauen Ortsmessung dort angetroffen wird. Solche Angaben aber lassen sich nur auf Grund einer Reihe von Versuchen machen, bei denen das System Elektron + Quant jedesmal in den gleichen Zustand gebracht wird (nämlich in denjenigen, der sich einstellt, wenn die beiden Partikel aus einem gegebenen Anfangszustand heraus so aufeinander einwirken, daß das Quant durch die Öffnung des Schirms tritt), worauf dieser Zustand durch eine sich unmittelbar anschließende genaue Orts- bzw. Impulsmessung wieder aufgehoben wird. Man gelangt so zu einer be-

[1]) Es ist nur $r > \lambda_0$ möglich. Denn für $r < \lambda_0$ wäre $\Delta p = h\left(\frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{2r}\right) < \frac{h}{2r}$, was unmöglich ist, weil für ein Wellenpaket von der Ausdehnung $2r$ das Produkt $\Delta p \,.\, 2r$ nicht $< h$ sein kann.

stimmten Statistik der Koordinaten und Impulswerte und diese Statistik ist es, welche die Wahrscheinlichkeitsamplituden $u(x)$ und $w(p_x)$ bestimmt und damit den Zustand des Elektrons quantenmechanisch eindeutig festlegt.

Man ersieht daraus, daß nach der Quantenmechanik die Zustandsbestimmung eines Systems auch im einfachen Falle einer freien Partikel im allgemeinen eine umständliche Angelegenheit ist und sich nur dann mit einer einzigen Messung abtun läßt, wenn man von vornherein weiß, daß eine bestimmte (nicht entartete) Größe in dem zu erfassenden Zustand einen genauen Wert hat. Immer ist ein Zustand erst definiert, wenn wir in der Lage sind, ihn durch einen Vektor im Hilbertraum darzustellen, was mit anderen Worten heißt: wenn wir für jeden Wert einer jeden Zustandsgröße die Wahrscheinlichkeit wissen, daß eine Messung diesen Wert ergibt. Für einen so charakterisierten Zustand hat Weyl die Bezeichnung „reiner Fall" vorgeschlagen, die zunächst durchaus nützlich war, weil sie vor dem naheliegenden Irrtum warnte, einen an vielen Exemplaren verwirklichten reinen Fall als ein Gemisch verschiedener Zustände aufzufassen. Eine solche Verwechslung ist indessen heute kaum mehr zu befürchten und es dürfte daher angezeigt sein, den überflüssig gewordenen Terminus wiederum aus dem Verkehr zu ziehen. Sonst entsteht noch die umgekehrte Gefahr, daß man die Bedeutung des Ausdruckes überschätzt und den reinen Fall für eine Zustandsart hält, die in der Natur nur unter besonderen Bedingungen auftritt, während in Wahrheit der Zustand eines jeden Systems in jedem Augenblick einen reinen Fall darstellt.

Unsere Behauptung, daß ein quantenmechanischer Zustand (wenigstens im allgemeinen) nur durch eine unendlich große Zahl von Versuchen festgelegt werden kann, steht nur scheinbar in Widerspruch mit der Auffassung, die Dirac in seinen „Prinzipien der Quantenmechanik" vertritt. Nach Dirac kann jeder Zustand dadurch gekennzeichnet werden, „daß man ihn als Folge einer bestimmten Maximalbeobachtung betrachtet, die zu einem bekannten Ergebnis geführt hat". Damit ist gemeint, daß es bei beliebiger Lage des Zustandsvektors stets eine oder mehrere Größen $q_1, q_2, \ldots$ geben muß, für die in der Richtung des Vektors eine Hauptachse mit den Eigenwerten $a_1, a_2, \ldots$ liegt; es kann dann eine genaue Messung der q keine Änderung des Zustandes hervorrufen, so daß wir vom System behaupten dürfen, es sei in demjenigen Zustand, der durch die Beobachtung $q_1 = a_1, q_2 = a_2 \ldots$ hervorgerufen wird. Im Prinzip besagt diese Erklärung offenbar nichts anderes, als daß eben jedem Zustand ein Hilbertvektor entspricht; sie drückt dies aber in einer Form aus, daß die Meinung entstehen könnte, als wäre für die Konstruktion des Vektors eine einzige Beobachtung bereits

genügend. Tatsächlich trifft das aber nur in jenen bereits erwähnten Ausnahmefällen zu, in denen man vom Zustand von Anfang an weiß, daß eine oder mehrere bestimmte Größen genaue (jedoch unbekannte) Werte haben; dann braucht man, um den Zustand festzulegen, nur diese Werte zu messen. Kennt man aber die Größen von vornherein nicht, so läßt sich die Erhebung einer Statistik nicht umgehen. Im übrigen steht dem Diracschen Vorschlag, jeden Zustand als Folge einer Maximalbeobachtung aufzufassen, das Bedenken entgegen, daß sich bei beliebiger Lage des Zustandsvektors keine Größe angeben läßt, die nach der Richtung des Vektors eine Hauptachse hat. So sollte z. B. nach Dirac für eine freie Partikel, deren Zustand durch eine beliebige Funktion $u(x)$ beschrieben wird, eine Größe existieren, deren Messung mit Sicherheit immer denselben Wert liefert. Wenn es eine solche Größe gibt, so ist sie jedenfalls von einer uns ganz fremden Art, und es ist derzeit nicht zu ersehen, wie sie erfaßt werden könnte.

Es ist vielleicht nicht überflüssig, noch folgendes zu bemerken. Man scheint vielfach der Meinung zu sein, daß ein Zustand erst dann mit maximaler Schärfe definiert sei, wenn für jedes Paar kanonisch konjugierter Größen das Fehlerprodukt $\Delta q \cdot \Delta p$ seinen kleinsten Wert hat. Das ist ein Irrtum, der allerdings unvermeidlich entstehen muß, wenn man den Zustandsgrößen bestimmte, aber nicht genauer als bis auf $\Delta q \cdot \Delta p \sim h$ beobachtbare Werte zuschreibt. Tatsächlich ist aber der Sinn der Heisenbergrelationen der, daß es zufolge der für die Operatoren von konjugierten Größen gültigen Vertauschungsrelation keinen Zustandsvektor gibt, für den das Fehlerprodukt $\Delta q \cdot \Delta p$ einen Wert $< h$ hat. Wohl aber ist für das Produkt jeder Wert $> h$ möglich, so daß es also *Zustände gibt, die trotz ihrer maximalen Definiertheit die Relation* $\Delta q \cdot \Delta p \sim h$ *nicht erfüllen.* Man braucht, um das einzusehen, nur die Zustände zu betrachten, die eine Partikel von einem gegebenen Anfangszustand aus durchläuft. Wird dieser Anfangszustand durch ein Wellenpaket mit $\Delta q \cdot \Delta p \sim h$ dargestellt, so bleibt in der Folge Δp wegen des Energiesatzes konstant, während sich die räumliche Ausdehnung Δq des Pakets und damit auch das Produkt $\Delta q \cdot \Delta p$ vergrößert, ohne daß deshalb die maximale Definiertheit des Zustandes verlorenginge.

Mit dem Zustandsbegriff hängt aufs engste die quantenmechanische Auffassung des *Kausalprinzips* zusammen. Den endlosen Diskussionen, die in den letzten Jahren über die Gültigkeit oder Ungültigkeit des Kausalgesetzes geführt worden sind, ist zu entnehmen, daß von seiten der Philosophen die Quantenmechanik in diesem Punkte nicht ganz richtig ver-

standen worden ist. Man glaubt, die neue Physik bestreite nicht schlechtweg die Gültigkeit des Kausalgesetzes, sondern behaupte nur, daß es auf das beobachtbare Geschehen nicht anwendbar sei, weil wir aus prinzipiellen Gründen an den genauen Zustand der Dinge nicht herankommen; wir können aber nicht die Zukunft genau vorhersagen, wenn wir die Gegenwart nicht genau kennen. Es liege also nur an der Mangelhaftigkeit unserer Beobachtungen, daß wir eine streng kausale Naturauffassung nicht durchführen können, sondern uns mit der Aufstellung statistischer Gesetze begnügen müssen. Mit derartigen Behauptungen verkennt man, wie uns scheint, den wahren Sinn der Quantenmechanik. Die Sache ist nicht die, daß unsere Messungen mangelhaft sind, sondern daß die Zustände von Natur aus nicht jene Bestimmtheit aufweisen, die ihnen ein eingewurzeltes Vorurteil bisher zugeschrieben hat. An der Unbestimmtheit der Zustände sind nicht die Beobachtungen, sondern die Dinge selber schuld. Darum kann man nicht sagen, daß wir die Gegenwart nicht genau kennen; wir kennen sie völlig genau, wenn es uns auf Grund geeigneter Versuche gelungen ist, sie durch einen Hilbertvektor darzustellen. Dieser Vektor beschreibt den augenblicklichen Zustand des betrachteten Systems ohne jede Ungenauigkeit so wie er ist. Und weil nach dem Gesetz $\frac{d\mathfrak{x}}{dt} = \frac{2\pi i}{h} H\mathfrak{x}$ aus dem Vektor, der für die Zeit $t = 0$ gilt, der Zustand für jedes spätere oder frühere t berechnet werden kann, so kennen wir mit der Gegenwart auch die Zukunft genau. Man mißversteht daher die Quantenmechanik, wenn man von ihr behauptet: sie lehne das Kausalprinzip als gegenstandslos ab, weil wir die genauen Zustände der Dinge nicht wissen und darum nicht entscheiden können, ob sie miteinander kausal zusammenhängen oder nicht. Das Gegenteil davon ist richtig. Die Quantenmechanik hält die Zustände für exakt erfaßbar und ihr ganzer Apparat beruht gerade darauf, daß sie zwischen den aufeinanderfolgenden Zuständen eines abgeschlossenen Systems einen kausalen Zusammenhang annimmt. Formuliert man das Kausalprinzip durch den — experimentell prüfbaren — Satz: „In einem abgeschlossenen System geht aus dem gleichen Anfangszustand immer die gleiche Reihe von Folgezuständen hervor", so gilt dieser Satz in der neuen Mechanik so gut wie in der alten. Es ist nur auf die verschiedene Bedeutung des Begriffs Zustand zu achten; die klassische Auffassung verknüpft durch den Satz zwei zu verschiedenen Zeiten vorgenommene Messungen, die Quantenmechanik dagegen zwei statistische Erhebungen. Aber dieser Unterschied ist nicht einmal so groß, als er auf den ersten Blick erscheint. Wenn wir die Diracsche Zustandsdefinition akzeptieren und uns den

Anfangszustand durch eine bestimmte Maximalbeobachtung festgelegt denken, können wir für jeden beliebigen späteren Zeitpunkt eine Größe angeben, deren Messung einen bestimmten, im voraus berechenbaren Wert liefern wird. Dann liegt also auch in der Quantenmechanik der Fall so, daß durch das Kausalgesetz zwei Einzelbeobachtungen zu den Zeiten o und t zueinander in Beziehung gesetzt werden.

Wenn trotzdem zwischen der neuen Physik und dem Kausalprinzip ein unleugbarer Konflikt besteht, so ist der wahre Grund dafür nicht in der Meßgenauigkeit, sondern letzten Endes in der *Unberechenbarkeit der Quantensprünge* zu suchen. Die akausale Einstellung der Quantenmechanik geht nämlich auf deren Annahme zurück: Wenn wir an einem System, das sich in einem gegebenen Zustand befindet, eine durch den Zustand nicht scharf definierte Größe messen, so ist das Ergebnis der Messung von vornherein grundsätzlich ungewiß. Das bedeutet, daß für den Prozeß, mit dem das System auf den mit der Messung verbundenen Eingriff reagiert, jede kausale Erklärung abgelehnt wird. Dieser Prozeß besteht in einem quantenhaften Sprung, durch den der bisherige Zustand aufgehoben und gegen einen anderen ausgetauscht wird, in welchem die zu messende Größe einen definierten Wert hat. Der Zustandsvektor springt also aus seiner Anfangslage in eine der Hauptachsenrichtungen der Größe über, wobei es dem Zufall überlassen ist, auf welcher von diesen Richtungen er landet.

Es ist für die neue Quantentheorie bezeichnend, daß sie andere Quantensprünge als solche, die durch die Beobachtung der Systeme hervorgerufen werden, überhaupt nicht kennt. Vorgänge, die sich in einem ungestörten System abspielen, verlaufen nach ihr stetig und befolgen das kausale Gesetz einer Differentialgleichung. Dadurch werden gerade die typischen Unstetigkeitsprozesse der alten Theorie, wie die Elektronenübergänge in einem Atom, in kontinuierliche Vorgänge umgedeutet. Aber die Quantensprünge sind dadurch nicht aus der Welt geschafft; sie sind nur an eine andere Stelle gerückt, wo sie weniger auffallen, und sie sind es nach wie vor, die das eigentliche Hindernis einer kausalen Naturerklärung bilden.

Innsbruck, Institut für theoretische Physik, Oktober 1931.

Zur Theorie des Durchschlags von Dielektriken.

Von **L. Rosenkewitsch** und **C. Sinelnikow** in Charkow.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 9. September 1931.)

Diese Notiz zeigt ein mögliches Primärstadium des Durchschlags von Dielektriken bei niedrigen Temperaturen.

Die Wärmetheorie des Durchschlags von Dielektriken erklärt alle Eigentümlichkeiten dieser Erscheinung nur für hohe Temperaturen (für Steinsalz bei Temperaturen über 200° C). Bezüglich der Ursache des Durchschlags bei niedrigen Temperaturen hat sich bis jetzt noch keine feste Meinung herausgebildet.

Der Durchschlag bei niedrigen Temperaturen zeichnet sich durch eine Reihe von Eigentümlichkeiten aus, welche das Gebiet des Wärmedurchschlags von dem des reinen elektrischen scharf abgrenzen. Die Durchschlagsgradienten hängen fast gar nicht von der Temperatur ab (im Gebiet von der Temperatur der flüssigen Luft an bis zu 100 bis 200° C), der sogenannte Vorstrom ist bis zum Augenblick des Durchschlags außerordentlich klein und die Oszillogramme des Durchschlags zeigen, daß die leitenden Kanäle jedenfalls schneller als in 10^{-6} sec gebildet werden. Weiter haben die Arbeiten von A. Walther und L. Inge gezeigt, daß, wenn man an die Dielektrika sehr kurze elektrische Impulse anlegt, die Erscheinung des sogenannten Teildurchschlags beobachtet werden kann wie folgt: Von der Elektrode, an welcher die Überspannung des Feldes am größten ist (Spitze), wächst ein Bündel von dünnen, fadenartigen Gebilden in den Kristall hinein. Diese Fäden folgen gewöhnlich der Richtung der räumlichen Diagonale des Würfels oder der der Flächendiagonalen (das bezieht sich auf Steinsalzkristalle).

Weitere Untersuchungen haben gezeigt, daß diese Fäden nichts anderes als fadenartige Gebilde von metallischem Natrium (Dendrite) sind.

Während im Gebiet der hohen Temperaturen (höher als 150° C) sich die Dendritenbildung leicht durch die Leitfähigkeit der Steinsalzkristalle selbst erklären läßt, ist diese Erklärung für niedrigere Temperaturen nicht mehr gültig. Tatsächlich ist z. B. bei der Temperatur der flüssigen Luft die elektrische Leitfähigkeit des Steinsalzes von der Ordnung von 10^{-48}. Falls man nun das Ohmsche Gesetz als bis zu den Feldgrößen der Durchschlagsgradienten gültig ansetzt, wird darum die Erklärung der Dendritenbildung durch die elektrische Leitfähigkeit des Steinsalzes ganz unmöglich.

Außerdem zeigt das Experiment, daß im Temperaturgebiet von 150° C die Dendriten nur von der Kathode aus wachsen, während sie von 150° C an und niedriger sowohl von der Kathode, wie von der Anode ausgehen. Augenscheinlich paßt diese Eigentümlichkeit nicht in den Rahmen der gewöhnlichen Vorstellungen über den Mechanismus der Ionenleitfähigkeit. Wenig hilft auch die Voraussetzung, daß für Felder von der Ordnung von 10^6 bis 10^7 Volt/cm der Ionenstrom stark vom Ohmschen Gesetz abweicht.

In dieser Notiz weisen wir auf eine Tatsache hin, welche zum Verständnis des Prozesses der Dendritenbildung und des Teildurchschlags wesentlich ist und, wie es scheint, die oben angeführten Eigentümlichkeiten zu erklären vermag. Diese Tatsache ist das Herausziehen der Elektronen durch das Feld.

Legt man an das Dielektrikum ein elektrisches Feld an, so existiert immer eine gewisse Wahrscheinlichkeit, daß das Feld Elektronen aus den Atomen oder Ionen des Dielektrikums herauszieht. Im Falle heteropolarer Kristalle werden die Elektronen am leichtesten aus den negativen Ionen herausgeholt. An der elektrischen Leitfähigkeit nehmen die von dem Felde herausgerissenen Elektronen praktisch gar keinen Anteil, weil die Wahrscheinlichkeit eines solchen Herausreißens bei Feldern bis zu der Ordnung der Durchschlagsfelder außerordentlich klein ist. Bei Feldern von der Ordnung 10^7 bis 10^8 Volt/cm wird jedoch die Wahrscheinlichkeit dieses Herausreißens in dem Teil des Dielektrikums, wo ein solches elektrisches Feld existiert, sehr erheblich.

Die Größe des für das Herausreißen von Elektronen nötigen Gradienten kann man auf verschiedene Art abschätzen. Indessen weiter als bis zu einer Abschätzung zu kommen, ist schwierig der Voraussetzungen wegen, die man über das Verhalten der äußeren Elektronen des negativen Ions machen muß. Die Arbeit von Oppenheimer[1]) über die Quantentheorie der aperiodischen Effekte legt es nahe, bei Feldern von 10^7 bis 10^8 Volt/cm die Wahrscheinlichkeit dafür, daß während der Dauer einer Schwingungsperiode des Gitterzentrums ein Elektron herausgerissen wird, der Größenordnung nach ungefähr gleich Eins zu setzen. Aber um dies zu verstehen, muß man allerdings die ersten fundamentalen Funktionen des Keplerschen Problems für äußere Elektronen bei gegebener effektiver Kernladung benutzen. Alles, was wir über die Wirkung des Feldes und der Oberflächenschichten auf das Herausreißen von Elektronen aus Metallen wissen, gibt ähnliche Resultate.

[1]) J. R. Oppenheimer, Phys. Rev. **31**, 66, 1928.

Die genannte Wahrscheinlichkeit wächst ungemein schnell mit der Zunahme des Feldes.

Felder von der genannten Größe können in der Nähe von mikroskopischen Inhomogenitäten der Elektrode auftreten.

Von der Spitze, von welcher der Dendrit zu wachsen anfängt, und an welcher der Gradient der erwähnten Größenordnung in einem sehr kleinen Gebiet unmittelbar in der Nähe der Spitze existiert, muß dieser Gradient sich sehr rasch in der Richtung der günstigsten Lage der Ionen weiter bewegen, gemäß dem Herausreißen der Elektronen. Dieser Prozeß ist wie am negativen, so auch am positiven Pol möglich (siehe Fig. 1). Es ist, als ob die Spitze durch einen Faden mit quasimetallischer Leitfähigkeit verlängert wird. Es ist verständlich, daß an diesem Prozeß auch die Spitzenelektronen teilnehmen können, und daß die Dendritenbildungen an der Kathode und an der Anode dem Mechanismus nach nicht ganz äquivalent sind.

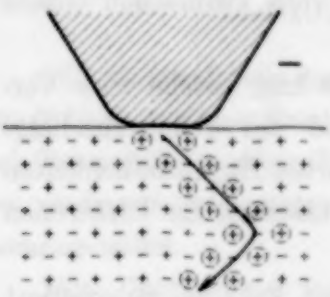


Fig. 1.

Wahrscheinlich sind die fadenartigen Gebilde, welche wir bei dem Teildurchschlag von Dielektriken beobachten, nichts anderes, als koagulierte Natriumatome, die in der Richtung der am Anfang gebildeten Atomketten liegen.

Die Richtung des Wachsens dieser Gebilde muß für das NaCl-Gitter mit der Richtung der Flächendiagonalen, streng gesagt, nur über den Abstand zweier Atome zusammenfallen.

Charkow, Ukrainisches Phys.-Technisches Institut, USSR.

Zusatz zur Korrektur. Von unserem Standpunkt aus schien es uns interessant, ob das Material der Spitze einen Einfluß auf die Durchschlagsspannung hat. Wir nehmen deshalb als Elektrode Graphit und Al, Materialien, bei denen die Schwellenwerte des Photoeffektes weit auseinanderliegen.

Die Versuche, die von Frau O. Trapesnikowa durchgeführt wurden, zeigen, daß die Durchschlagsspannung unabhängig vom Material der Elektroden ist. (Die Kristalle wurden in Zeitabschnitten von der Größenordnung 10^{-6} sec der Spannung ausgesetzt.) Wir danken Frau O. Trapesnikowa für die Erlaubnis, diese Resultate hier veröffentlichen zu dürfen.

Zur relativistischen Quantenmechanik.

Von **G. Wataghin** in Turin.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 21. September 1931.)

Es wird versucht, eine Lorentz-invariante Formulierung der Quantengesetze zu geben, in der die Zeit- und Raumkoordinaten in gleicher Weise behandelt werden. Der q-Zahlcharakter der Koeffizienten einer Lorentztransformation wird postuliert. Die Genauigkeitsgrenzen der Orts- und Zeitmessung werden erörtert.

§ 1. Einleitende Bemerkungen. Bei den üblichen Anwendungen der Diracschen Gleichungen, sowie in der Quantenelektrodynamik werden bekanntlich die Raumkoordinaten und die Zeit in ganz verschiedener nicht symmetrischer Weise behandelt. Die dadurch entstehenden wohlbekannten Schwierigkeiten mögen hier, der Klarheit wegen, kurz erläutert werden.

1. Die Definition des Erwartungswertes $\bar{A}$ eines Operators A:

$$\bar{A} = \int_v \psi^* A \psi \, dx_1 \, dx_2 \, dx_3 \tag{1}$$

und die Normierungsbedingung:

$$\int_v \psi^* \psi \, dx_1 \, dx_2 \, dx_3 = 1 \tag{2}$$

beziehen sich auf ein räumliches Gebiet v und auf gleichzeitige Zustände ($t = \text{const}$). Bei einer Lorentztransformation (L. T.) transformiert sich v in ein raumzeitliches Gebiet, und damit ändert sich auch der physikalische Sinn der mit (1) und (2) korrespondierenden transformierten Ausdrücke.

2. Bei Anwendung der kanonischen Gleichungen der Quantenmechanik (Q. M.) oder der Schrödingerschen zeitabhängigen Gleichung denkt man sich den Zustand zu einer Anfangszeit $t_0 = 0$ angegeben und zieht den Schluß auf den Zustand zur Zeit $t = \bar{t}$. Dabei wird die Zeit als ein Zahlenparameter behandelt. Die Anwendbarkeit dieses Verfahrens wird aber durch die Unbestimmtheitsrelation zwischen Zeit und Energie beschränkt und bedarf in den Fällen, wo das Verfahren näherungsweise zulässig ist, einer Rechtfertigung.

3. Die Sonderstellung der Zeit in der Q. M. erweist sich als mit einer inneren Inkonsequenz verbunden und steht mit den Prinzipien der Relativitätstheorie (R. T.) in Widerspruch. Die Zeit ist ja eine meßbare Größe, und als solche muß sie, wie andere Koordinaten, durch einen Operator (q-Zahl) dargestellt werden. Dieser Gesichtspunkt ist nebst einer weitgehenden Kritik der quantenmechanischen Zeitvorstellung in der

letzten Zeit von E. Schrödinger hervorgehoben und besonders klar erläutert worden[1]).

4. Faßt man die Lorentztransformation als eine lineare Substitution zwischen den Zahlenparametern $x_0 = ct$, x_1, x_2, x_3 und $x_0' x_1' x_2' x_3'$ auf[2]):

$$x_i' = \sum_k l_{ik} x_k, \tag{3}$$

wo l_{ik} reelle Zahlen sind, die die bekannten Orthogonalitätsrelationen befriedigen, so transformieren sich auch die Operatoren $p_k = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x_k}$ und die konjugierten Operatoren $X_k = x_k$ nach den in bezug auf (3) kovarianten oder kontravarianten Gesetzen. Daher liegt es nahe und scheint unvermeidlich zu sein, nebst den Operatoren $X_1 X_2 X_3$ auch den Operator $X_0 = x_0 = ct$ einzuführen, und die Vertauschungsrelationen der Q. M. in der Weise zu vervollständigen, daß die Unvertauschbarkeit der Energie und der Zeit explizite berücksichtigt werde.

In der Quantenelektrodynamik scheint es auch sinngemäß, für die zeitabhängigen ψ-Operatoren folgende Vertauschungsrelationen einzuführen[3]):

$$\psi_\varrho^*(x_0 \dots x_3)\, \psi_\sigma(x_0' \dots x_3') + \psi_\sigma(x_0' \dots x_3')\, \psi_\varrho^*(x_0 \dots x_3) = \delta_{\varrho\sigma} \cdot \delta(x_0 - x_0')\, \delta(x_1 - x_1')\, \delta(x_2 - x_2')\, \delta(x_3 - x_3'). \tag{4}$$

5. Bei dem Mehrkörperproblem führt man gewöhnlich $3N$ Raumkoordinaten ein, wenn es N Teilchen gibt, doch benutzt man nur einen Zeitparameter. Auch dies Verfahren ist ersichtlich nicht relativistisch invariant.

§ 2. Die Lorentz-invariante Formulierung der Quantengesetze. Nach den oben dargelegten Betrachtungen ergibt sich die Gelegenheit einer Veränderung der relativistischen Formulierung der Quantengesetze. Wir wollen versuchen zu zeigen, in welcher Weise solche Veränderung ohne Verletzung der zahlreichen bisher erzielten Erfolge der Quantentheorie durchgeführt werden kann.

Der wesentliche Schritt betrifft die zeitabhängigen Schrödingerschen Gleichungen und die kanonischen Gleichungen der Quantenelektrodynamik. Doch müssen wir mit einer naheliegenden Verallgemeinerung der Be-

---

[1]) E. Schrödinger, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss., Berlin 1931, Heft XII, „Spezielle R. T. und Q. M.".

[2]) Diese Fassung wird in § 3 verändert und vervollständigt sein.

[3]) Dies wird natürlich nur dann möglich, wenn man auf die Bedingung, daß die ψ-Funktionen irgendeine Bewegungsgleichung erfüllen, verzichtet, also wenn man die statistische Deutung der Q. M. nach § 2 verändert.

ziehungen (1) und (2) beginnen, die uns zur vierdimensionalen symmetrischen Formulierung der Quantengesetze führen wird.

Es sei ein vierdimensionales endliches oder unendliches Gebiet Γ in der Raum–Zeit-Welt (relativ zu einem Lorentzschen Koordinatensystem) gegeben. Man kann in Γ ein vollständiges System von orthogonalen Funktionen:

$$u_1(x_0 x_1 x_2 x_3),\ u_2,\ u_3,\ \ldots \tag{5}$$

wählen und mittels dieser die Hilbertvektoren

$$\psi = a_1 u_1 + a_2 u_2 + \cdots \tag{6}$$

und die linearen Hilbertoperatoren A:

$$\left.\begin{aligned} \psi' &= A\psi, \\ a'_r &= \sum_s A_{rs} a_s \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

in üblicher Weise definieren. Damit werden die Komponenten der Zustandsvektoren und der Operatoren von den Raum–Zeit-Koordinaten unabhängig. Sie können aber wohl andere Parameter, z. B. die Spinvariablen, enthalten.

Nach § 1 muß sich der Zustand eines physikalischen Gebildes auf ein vierdimensionales Raum–Zeit-Gebiet beziehen. Wir werden daher eine solche Definition des Zustandes einführen, daß man ihn mittels eines Vektors (6) darstellen könnte.

Man beachte zunächst, daß der Zustand ψ nur während der Einwirkung der Meßapparate auf das beobachtete System definiert werden darf. Macht man keine Beobachtung, so ist auch keine Darstellung des Systems nötig. Diese Einwirkung hat eine endliche Dauer, die zum Teil von unserem Willen abhängt.

Daher denken wir uns den Zustand ψ als den Darsteller des Systems bei der Reaktion mit den Meßapparaten. Wir können in (6) als raum–zeitliches Gebiet Γ die ganze Raum–Zeit-Welt wählen; dann wird aber im allgemeinen der Zustand ψ nur in einem endlichen Gebiet γ von Null merklich verschieden sein. Dieses neue Gebiet γ entspricht der zeitlichen und räumlichen Abgrenzung der Reaktionsmöglichkeit zwischen dem Beobachter und dem beobachteten Gebilde, die durch die Versuchsbedingungen bewirkt wird. Ein solcher Zustandsvektor ψ beschreibt die Messung nur zum Teil. Der andere Teil, der von den Meßapparaten abhängt und ihre störende Wirkung auf das System darstellen soll, kann mit einem Hermiteischen Operator A [siehe (7)] in Korrespondenz gesetzt werden.

Natürlich darf die von uns eingeführte ψ-Funktion keine, aus einem Hamiltonoperator des beobachteten Systems abgeleitete Bewegungsgleichung befriedigen, da in dem Hamiltonoperator des Systems die für die Reaktion mit den Meßapparaten wichtige Störungs- oder Kopplungsenergie nicht enthalten ist.

Die statistische Deutung der Q. M. kann jetzt ohne weiteres auf das obige Schema übertragen werden.

Der Erwartungswert $\bar{A}$ einer durch A dargestellten Größe wird durch:

$$\bar{A} = \int_{\Gamma} \psi^* A \psi \, dx_0 \, dx_1 \, dx_2 \, dx_3 = (\psi, A\psi) \tag{8}$$

gegeben (wo man ebenso gut γ anstatt Γ schreiben kann). Die Messung führt den Zustand ψ in den Zustand $\psi' = A\psi$ über. Die Wahrscheinlichkeit des Überganges zwischen zwei Zuständen ψ_1 und ψ_2 wird durch $(\psi_1, \psi_2)^2$ gemessen: die Normierungsbedingungen beziehen sich auf das vierdimensionale Gebiet Γ; der Ausdruck:

$$\psi^* \psi dx_0 dx_1 dx_2 dx_3$$

ist das Maß der Wahrscheinlichkeit, das Teilchen in $dx_0 dx_1 dx_2 dx_3$ zu treffen, usw.

Nun kommen wir zur Deutung der Bewegungsgleichungen. Der physikalische Sinn der Voraussage über den Zustand ψ zur Zeit $\bar{t}$, die man auf Grund der Bewegungsgleichungen macht, wenn der Anfangszustand zur Zeit t_0 gegeben ist, kann in folgender Weise erklärt werden.

Man hat zur Aufstellung des Anfangszustandes eine „Beobachtung" in einem Zeitintervall Δt_0 durchgeführt, das einen gewissen Zeitpunkt t_0 enthält, den wir auf einer „berechtigten" (relativ zu den Apparaten ruhenden) Uhr ablesen können. Die Unsicherheit Δt_0 ist klein gegen die Zeitdauer $\bar{t} - t_0$, über die wir eine Voraussage machen wollen. Man ersieht wohl, daß es sich um eine Koinzidenz zweier Beobachtungen (des Systems und der Uhr) handelt. Ebenso machen wir eine zweite Beobachtung des Systems und der Uhr, die sich auf ein anderes Zeitintervall $\Delta \bar{t}$ bezieht, welches in der Nähe des Zeitpunktes $\bar{t}$ liegen möge. Bei dieser zweiten, von der ersten wesentlich verschiedenen Beobachtung ergibt sich der Zustand ψ, sowie auch der Operator A als von den entsprechenden Anfangsgrößen durchaus verschieden (da es wohl eine andere Messung ist). Die Veränderung der Erwartungswerte $\bar{A}$ [siehe (8)] als Funktion von $\bar{t} - t_0$ kann durch die Bewegungsgleichungen nur näherungsweise bestimmt werden. Um diese aufzustellen, muß man eine unitäre Transformation S bestimmen, die den

ersten Zustand in den zweiten überführt, oder die den Operator A entsprechend verändert[1]):

$$\left.\begin{aligned} \bar{A}_{\bar{t}} = \int_{\Gamma} (S\psi)^* \cdot A S \psi \, d\tau = \int_{\Gamma} \psi^* \cdot S^{-1} A S \psi \, d\tau \\ (d\tau = dx_0 \, dx_1 \, dx_2 \, dx_3). \end{aligned}\right\} \quad (9)$$

Bei Aufstellung dieser Gleichungen ergibt sich eine fast selbstverständliche Beschränkung: Die Unbestimmtheit Δt der Zeit darf nicht zu klein sein (vgl. § 3), da sonst die Energiestreuung jede Voraussage verhindert. Die Unmöglichkeit, Δt gegen Null streben zu lassen, ist kürzlich von Schrödinger (a. a. O.) besonders stark betont und erläutert worden.

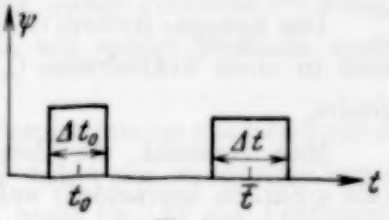


Fig. 1.

Nimmt man an, daß der Zustand ψ in den beiden Zeitintervallen Δt_0 und Δt von t unabhängig ist (Fig. 1), oder daß die Lebensdauer der beiden Zustände groß gegen Δt_0 und Δt ist, und ferner, daß man die Größe dieser Zeitschwankungen außer acht lassen kann, so kommt man leicht zu der gewöhnlichen Formulierung der Quantengesetze. Vernachlässigt man Δt_0 und Δt, so kann man die beiden Zustände durch zeitunabhängige ψ-Funktionen

$$\psi(t_0 x_1 x_2 x_3) \quad \text{und} \quad \psi'(\bar{t}, x_1 x_2 x_3) = S\psi(t_0 x_1 x_2 x_3) = e^{-2\pi i \frac{H}{h}(\bar{t}-t_0)} \cdot \psi$$

darstellen.

Die Beziehung (9) läßt sich jetzt offenbar in folgender Weise umformen:

$$\bar{A}_{\bar{t}} = c \cdot \Delta t \cdot \int \psi^*(t_0 x_1 x_2 x_3) \, e^{2\pi i \frac{H}{h}(\bar{t}-t_0)} A \, e^{-2\pi i \frac{H}{h}(\bar{t}-t_0)} \psi \, dx_1 \, dx_2 \, dx_3. \quad (9')$$

Diese stimmt aber bis auf einen bedeutungslosen Normierungsfaktor mit dem üblichen Ausdruck überein, der durch die Integration der Bewegungsgleichungen gewonnen wird[2]).

§ 3. Die Lorentztransformation in der Quantenmechanik. In einer früheren Arbeit[3]) haben wir auf die Notwendigkeit einer Revision des

---

[1]) Wird die Einwirkung der Meßapparate als zeitlich veränderlich angesehen, so braucht man zwei verschiedene Transformationen: eine für ψ und eine andere für A. Für die Bewegungsgleichungen (9′) genügt es aber, nur eine Transformation, die entweder ψ oder A transformiert, zu betrachten.

[2]) Vgl. E. Schrödinger, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1930, Heft XXIV, S. 5.

[3]) G. Wataghin, ZS. f. Phys. **66**, 650, 1930.

Begriffs der L. T. vom Standpunkt der Q. M. hingewiesen. Die Bezugssysteme werden ja durch Körper, die an der Beobachtung teilnehmen, realisiert. In der Hauptsache wird ein erstes Bezugssystem G (Galileisches Bezugssystem) durch einen der Meßapparate dargestellt. Wir denken uns ein zweites System G', welches durch das beobachtete Objekt, oder einen Teil von diesem, realisiert wird. *Die Transformationskoeffizienten l_{ik} der L. T.* (3) *sind meßbare Größen und müssen also als q-Zahlen* (Operatoren) *betrachtet werden.*

Besonders klar ersieht man den q-Zahlencharakter der Koeffizienten l_{ik} aus folgendem Beispiel.

Das bewegte System G' sei ein Teilchen von der Ruhemasse m_0, welches sich in einer kräftefreien („gleichförmigen") Bewegung relativ zu G befindet.

Man versucht, die Beziehung zwischen den Koordinaten x_r und x_s' (als q-Zahlen betrachtet) aufzustellen.

Wir müssen wohl eine korrespondenzmäßige Verallgemeinerung der klassischen L. T. (3) erwarten. Schreibt man aber diese L. T. (3) in der vereinfachten Form und multipliziert die beiden Seiten mit $m_0 c$, so ergibt sich:

$$\left.\begin{aligned} m_0 c \cdot x' &= \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1-\beta^2}} \cdot \frac{x}{c} - \frac{m_0 v}{\sqrt{1-\beta^2}} \cdot ct, \\ m_0 c \cdot ct' &= \frac{m_0 v}{\sqrt{1-\beta^2}} \cdot x + \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1-\beta^2}} \cdot t. \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

In dieser Form haben die Koeffizienten einen ganz bestimmten physikalischen Sinn als Energie und Impuls des Teilchens m_0, also des bewegten Systems G'. Ersichtlich ist dies eine allgemeine Eigenschaft der Lorentz-Koeffizienten l_{ik}, da (abgesehen von einer Raumdrehung) *die Kenntnis des Tensors* $\begin{Vmatrix} l_{11} & l_{12} & \dots \\ \dots & \dots & l_{44} \end{Vmatrix}$ *mit der Kenntnis der Geschwindigkeit des Systems G' gleichbedeutend ist.* Aus dieser Geschwindigkeit ergeben sich aber auch die Werte der Energie und des Impulses des Teilchens m_0.

Aus (10) erhält man einige wichtige Folgerungen. Versucht man, die Koeffizienten $m_0 c \cdot l_{ik}$ und die Koordinaten x, t eines Punktes des Teilchens m_0 zu bestimmen, so stößt man gegen die durch die Unbestimmtheitsrelationen beschriebenen Grenzen der Meßbarkeit. Koordinaten und Impulse sind kanonisch konjugiert, und die rechten Seiten von (10) können nur mit einer Unsicherheit, die nicht kleiner als h sein kann, bestimmt werden. [In der Tat ist z. B. die mittlere quadratische

Schwankung des Produktes $E \cdot t$ nicht kleiner als $\Delta E \cdot \Delta t \geqq h$, da $(E + \Delta E)(t + \Delta t) - Et \geqq \Delta E \Delta t$ ist[1]).]

Daher ist jede Koordinatenmessung (von x' oder von ct') auf dem bewegten Teilchen G' mit einer Unbestimmtheit verbunden, die nicht kleiner als $\frac{h}{m_0 c}$ ist,

$$\Delta x' \geqq \frac{h}{m_0 c}, \tag{11}$$

wie man aus (10) sofort ablesen kann.

Diese Folgerung ist schon von E. Schrödinger in seiner kürzlich erschienenen Abhandlung[2]) auf einem etwas verschiedenen Wege abgeleitet worden. Es schien uns aber nicht unzweckmäßig, unsere vielleicht ein wenig einfachere Begründung hier zu erwähnen, da wir unsere Methode noch später in anderen Fällen anwenden müssen.

Nimmt man an, daß die Lorentzschen Bezugssysteme aus Elektronen und Protonen gebaut sein müssen und daß dabei die Bindungsenergie höchstens von der Größenordnung Mc^2 sein kann (wo M die Protonenmasse ist), so wird es unmöglich, die gegenseitigen räumlichen Abstände der Bestandteile des Bezugssystems mit einer Unsicherheit kleiner als h/Mc zu bestimmen, ohne dadurch eine unkontrollierbare Störung aller Meßresultate einzuführen. Solche Bestimmung, die z. B. für das Einregulieren von Uhren mittels Lichtsignalen notwendig ist, hätte ja eine Erschütterung oder Zertrümmerung des Systems zur Folge. Man kommt auch zu Widersprüchen mit dem Prinzip der Konstanz der Lichtgeschwindigkeit, wenn man den einzelnen Teilchen feste Raumkoordinaten zuschreibt. Hieraus folgt, daß die Ortsbestimmung eines Teilchens mit der Unsicherheit $\Delta x < h/Mc$ überhaupt keinen experimentell kontrollierbaren Sinn haben kann. In diesem Sinne muß man die von uns a. a. O. formulierte Behauptung verstehen[3]).

---

[1]) Die Notwendigkeit, die Geschwindigkeit des Teilchens zu kennen, wenn man die Größe eines Abstandes $x'_1 - x'_2$ messen will, erhellt, wenn man beachtet, daß aus der Messung des räumlichen Abstandes zweier in bezug auf G gleichzeitiger Ereignisse nur die Folgerung, daß $x'_1 - x'_2 \geqq x_1 - x_2$ ist, erhalten werden kann.

[2]) E. Schrödinger, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. Berlin 1931, Heft XII.

[3]) G. Wataghin, ZS. f. Phys. **66**, 651, 1930. Die früher erschienenen Beweise und Behauptungen von (13) von A. E. Ruark, Proc. Nat. Acad. Amer. **14**, 322, 1928; H. T. Flint u. O. W. Richardson, Proc. Roy. Soc. London (A) **117**, 637, 1928; R. Fürth, Phys. ZS. **30**, 895, 1929; G. Wataghin, ZS. f. Phys. **65**, 285, 1930 erscheinen vom relativistischen Standpunkt unvollständig. Die Abhandlung des Verfassers, C. R. 1930, ist auf einen Irrtum gegründet.

Aus obigem folgt, daß es im allgemeinen unzulässig ist, in der Q. M. bei der L. T. von der Art (10) oder (8) die Koeffizienten l_{ik} als c-Zahlen zu betrachten. Die analoge L. T. für die Impulse

$$p_r = \sum_s l_{sr} p'_s \tag{12}$$

kann aber wohl angewandt werden, da sie sich auf vertauschbare Größen bezieht. Daher kann man an dem Diracschen Beweis der Invarianz der Diracschen Gleichungen festhalten.

Dabei ergibt sich als eine Folgerung der vierdimensionalen Formulierung der Q. M. (§ 2), daß der Ausdruck:

$$\Delta p_0^2 - \Delta p_1^2 - \Delta p_2^2 - \Delta p_3^2 \tag{13}$$

gegen die L. T. invariant ist[1]).

Die quantenmechanische Verallgemeinerung der L. T. für atomare Gebilde kann nun nach obigem in folgender Weise durchgeführt werden. Die Koeffizienten l_{ik} müssen als q-Zahlen mit Operatoren (Matrizen) dargestellt werden.

Die Übermatrix $\begin{Vmatrix} l_{11} & l_{12} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & l_{44} \end{Vmatrix}$ steht dann zu den klassischen L. T. (als Drehungen in der Raum–Zeit-Welt betrachtet) in derselben Beziehung wie der Impulsmomentoperator (oder die Drehimpulsmatrizen) zu den Drehungen im gewöhnlichen Raume.

Es seien hier noch einige ergänzende Bemerkungen beigefügt.

Die in § 1, 5. erwähnte Schwierigkeit des Mehrkörperproblems existiert bei der vierdimensionalen Formulierung der Q. M. nicht. Wenn die Versuchsbedingungen von solcher Art sind, daß die kanonischen Bewegungsgleichungen, nach dem am Ende des § 2 angegebenen Verfahren, angewandt werden können, so treten in das Problem gar keine Zeitkoordinaten der einzelnen Teilchen ein, da man bei dem Versuch nur eine mittlere Zeit mißt, und da das experimentelle Verfahren eine bestimmte Zeitachse bevorzugt und also gegen eine L. T. nicht invariant ist. Man kann aber wohl Versuche herausfinden, bei denen die Zeitmessung für einzelne Koordinaten der Teilchen in Betracht kommt.

Auch die Schwierigkeit des Auftretens von negativen Eigenwerten der Energie kann jetzt nach der Methode von Schrödinger[2]) vermieden

---

[1]) Über den Beweis siehe G. Wataghin, Sulle relazioni di indeterminazione. Nuovo Cim. **7**, Nr. 10, Dez. 1930, sowie den Vortrag des Verfassers in „Riunione d. Soc. Italiana di Fisica, April 1930. Ebenda **8**, Nr. 6, 1931.

[2]) E. Schrödinger, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss., Berlin 1931, Heft III, S. 63. Zur Quantenmechanik des Elektrons.

werden. Spaltet man z. B. den Operator α_k (wo α_k eine Diracsche Matrix ist) oder den Operator x_k in seinen geraden uud ungeraden Bestandteil, so wird der ungerade Teil einer Zitterbewegung, die durch das Auftreten des zeitabhängigen Operators $e^{-\frac{4\pi i}{h}Ht}$ charakterisiert ist, entsprechen. Bei der Bildung der Mittelwerte $\overline{x_k}$ wird aber ersichtlich der Erwartungswert jedes solchen Operators Null sein (auch wenn ψ ein „gemischter" Vektor ist), wenn das Zeitintervall nicht kleiner als $\frac{h}{m_0 c^2}$ angenommen wird. Damit wird die Berücksichtigung der ungeraden Operatoren dieser Art unnötig.

Anmerkung bei der Korrektur. Die in § 2 vorgeschlagene Deutung des Ausdrucks $\psi^* \psi$ als der Wahrscheinlichkeitsdichte in dem raum-zeitlichen Gebiet I' bedarf einer näheren Erörterung. Wir meinen, daß, wenn man z. B. bei dem Einelektronenproblem die Orts- und Zeitmessung auf verschiedenen Exemplaren des beobachteten Systems wiederholt, so ergibt sich eine statistische Dichteverteilung, die durch $\psi^* \psi$ beschrieben werden kann. Die Aussage: „die Messung einer zum Operator A gehörigen Größe führt den Zustand ψ in den Zustand $\psi' = A\psi$ über", kann folgendermaßen erklärt werden. Die Apparate, die zur Messung der Größe A dienen, seien mit dem beobachteten System gekoppelt. Die Messung von A erzeugt eine gewisse Störung des Systems und folglich auch der Dichte $\psi^* \psi$. Wiederholt man die raum-zeitliche Lokalisierung des Elektrons unter der störenden Einwirkung der zum Operator A gehörigen Meßapparate, so erhält man eine modifizierte Dichteverteilung, die durch $\psi'^* \psi'$ beschrieben wird.

Die Erhaltungssätze können nun, wie üblich, aus der Vertauschbarkeit der zugehörigen Operatoren mit dem Hamiltonoperator auf Grund von (9′) abgeleitet werden.

Die Übergangswahrscheinlichkeiten werden durch skalare Produkte (8) in I' definiert. Sie werden nur dann von Null verschieden, wenn zwei Zustände in einem endlichen Raum–Zeit-Gebiet von Null verschieden sind. Die Beobachtung des Übergangs $\psi_1 \to \psi_2$ ist in dem Falle möglich, wenn während der Messung ein Zustand ψ, der als Überlagerung der beiden Zustände $\psi_1 \psi_2$ $[\psi = a_1 \psi_1 + a_2 \psi_2]$ angesehen werden kann, vorliegt.

Turin, 19. September 1931.

(Mitteilung aus dem Höhenstrahlungslaboratorium des Meteorologisch-Magnetischen Observatoriums Potsdam.)

Die spezifische Ionisation der Höhenstrahlung.

Von **W. Kolhörster** und **L. Tuwim** in Potsdam.

(Eingegangen am 14. Oktober 1931.)

Die Theorie des vertikalen Zählrohreffekts der Höhenstrahlung von Tuwim enthält eine Konstante N_0, die ein Analogon der Konstante J_0 in der für Ionisationsgefäße gültigen Formel $J = J_0 V \Phi(\mu H)$ ist. Es wird gezeigt, daß die spezifische Ionisation der Höhenstrahlung $k = J_0/N_0$ ist. Diese berechnet sich aus experimentellen Werten von J_0 und N_0 zu $k = 135$ Ionen cm^{-1}, also dreimal größer als bei den schnellsten radioaktiven β-Strahlen. Die spezifische Ionisation k gestattet eine untere Grenze für die Energie des einzelnen Höhenstrahles mit $2 \cdot 10^9$ e Volt anzugeben. Diese Berechnung ist unabhängig von irgendwelchen hypothetischen Voraussetzungen über die Natur und den Absorptionsmechanismus der Höhenstrahlung.

Für jede homogene Komponente der Höhenstrahlung vom Absorptionskoeffizienten μ gilt für die gesamte Anzahl J der in einer Sekunde im Volumen $v = \pi r^2 l$ der zylindrischen Ionisationskammer vom Radius r und Länge l erzeugten Ionenpaare die Formel

$$J = J_0 \pi r^2 l \int_{\vartheta=0}^{\vartheta=\frac{\pi}{2}} e^{-\mu H \sec \vartheta} \left(\int_{\varphi=0}^{\varphi=2\pi} d\varphi \right) \sin\vartheta \, d\vartheta = J_0 \pi r^2 l \cdot 2\pi \Phi(\mu H). \quad (1)$$

Für die Anzahl $N_{\mu H}(\alpha)$ der von der Höhenstrahlung pro Zeiteinheit in einem zylindrischen Zählrohr — dessen Achse mit der Vertikalen den Winkel α bildet — herrührenden Stöße erhält man nach Tuwim[1])

$$\begin{aligned} N_{\mu H}(\alpha) = N_0 r l \Bigg[& 2 \int_{\vartheta=0}^{\vartheta=\frac{\pi}{2}} e^{-\mu H \sec \vartheta} \left(\int_{\varphi=0}^{\varphi=2\pi} |\sin\gamma| \, d\varphi \right) \sin\vartheta \, d\vartheta \\ & + \pi \frac{r}{l} \int_{\vartheta=0}^{\vartheta=\frac{\pi}{2}} e^{-\mu H \sec \vartheta} \left(\int_{\varphi=0}^{\varphi=2\pi} |\cos\gamma| \, d\varphi \right) \sin\vartheta \, d\vartheta \Bigg] \\ = N_0 r l & \left[f_1(\mu H, \alpha) + \frac{r}{l} f_2(\mu H, \alpha) \right]. \end{aligned} \quad (2)$$

[1]) L. Tuwim, Berl. Ber. 1931, S. 91.

Hierin bedeuten r den inneren Radius, l die wirksame Drahtlänge des Zählrohres, γ den Winkel zwischen Zählrohrachse und der Strahlenrichtung (ϑ, φ)

$$\cos\gamma = \cos\alpha\cos\vartheta + \sin\alpha\sin\vartheta\cos(\varphi - \varphi_0), \tag{3}$$

wo φ_0 der Azimut der Achse des Zählrohres ist.

Die in (2) auftretenden Zählrohrintegrale $f_1(\mu H, \alpha)$ (Wandintegral) und $f_2(\mu H, \alpha)$ (Deckelintegral) sind nach Tuwim[1]) durch folgende gleichmäßig konvergente Reihen darstellbar:

$$f_1(\mu H, \alpha) = \pi^2 \Phi(\mu H) + \pi^2 \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{(2n)!}{2^{2n}(n!)^2} P_{2n}(\cos\alpha) Z_n(\mu H), \tag{4}$$

$$f_2(\mu H, \alpha) = \pi^2 \Phi(\mu H) + \pi^2 \sum_{n=1}^{n=\infty} (-1)^n P_{2n}(\cos\alpha) Z_n(\mu H), \tag{5}$$

wo $Z_n(\mu H)$, die vollständige Zählrohrfunktion n-ter Ordnung, definiert ist durch

$$Z_n(\mu H) = -\frac{4n+1}{(2n-1)(n+1)} \frac{(2n)!}{2^{2n}(n!)^2} \int_{\vartheta=0}^{\vartheta=\frac{\pi}{2}} e^{-\mu H \sec\vartheta} P_{2n}(\cos\vartheta) \sin\vartheta \, d\vartheta; \tag{6}$$

hierin ist $P_{2n}(\cos\alpha)$ die gewöhnliche Kugelfunktion.

Es ist:

$$Z_0(\mu H) = \Phi(\mu H). \tag{7}$$

$$Z_1(\mu H) = -\tfrac{5}{8}[(1 - \tfrac{1}{2}\mu H) e^{-\mu H} - (1 - \tfrac{1}{2}\mu^2 H^2)\Phi(\mu H)]. \tag{8}$$

$$Z_2(\mu H) = \tfrac{3}{64}\{[3 - \tfrac{13}{4}\mu H - \tfrac{7}{12}(\mu H)^2 + \tfrac{7}{24}(\mu H)^3] e^{-\mu H} - [3 - 5(\mu H)^2 + \tfrac{7}{24}(\mu H)^4]\Phi(\mu H)\}. \tag{9}$$

Zur numerischen Berechnung können die Glieder der Reihen (4) und (5) für $f_1(\mu H, \alpha)$ und $f_2(\mu H, \alpha)$ von $n = 3$ an bei den für die Höhenstrahlung in Betracht kommenden μH-Werten von den größten Höhen bis zum Meeresniveau vernachlässigt werden, so daß man nur die oben angeführten Zählrohrfunktionen zu berechnen braucht.

Die in den Formeln (1) und (2) auftretenden Konstanten J_0 und N_0 sind von der Größe und Lage der Meßgefäße sowie auch von μH (für eine gegebene Strahlungskomponente) unabhängig. Es liegt daher nahe zu untersuchen, ob und welcher Zusammenhang zwischen den Konstanten J_0 und N_0 besteht.

---

[1]) L. Tuwim, Berl. Ber. 1931, S. 360.

Wenn J und $N_{\mu H}(\alpha)$ sich auf ein und dasselbe geometrische Gefäß beziehen, welches man einmal als Ionisationskammer, das andere Mal als Zählrohr verwendet sich vorstellt, so ist der Quotient $\frac{J}{N_{\mu H}(\alpha)}$ die mittlere gesamte Anzahl der von einem Höhenstrahl im betrachteten Meßgefäß erzeugten Ionen. Man erhält die spezifische Ionisation k, indem man diese Zahl $\frac{J}{N_{\mu H}(\alpha)}$ durch die mittlere Weglänge $\bar{l}$ der Strahlen im Ionisationsgefäß dividiert, also

$$k = \frac{J}{N_{\mu H}(\alpha)\,\bar{l}}. \tag{10}$$

Zur Berechnung der mittleren Weglänge $\bar{l}$ ist die Richtungsverteilung der Höhenstrahlung am Beobachtungsorte zu berücksichtigen. Man kann nach dem Vorgehen Tuwims[1]) die gesamte Höhenstrahlung in eine zweidimensional unendliche Anzahl in sich paralleler durch die Winkel ϑ, φ definierter unabhängiger Elementarbündel zerlegen. Sei $E_\perp$ eine zur Richtung eines solchen Bündels ϑ, φ senkrechte Ebene, E_a die Ebene durch die Achse des Zylinders und Richtung ϑ, φ der Strahlen, so bestimmen diese beiden Ebenen eine dritte zu ihnen senkrechte E_s. Legt man eine Schar paralleler Ebenen zu E , so zerlegen diese Ebenen den Zylinder in parallele Schnitte. Man hat zunächst die Summe der Weglängen zu bestimmen, welche die Höhenstrahlen aus der Richtung ϑ, φ innerhalb eines solchen flachen räumlichen Schnittes pro Zeiteinheit zurücklegen. Die Dicke eines solchen Schnittes sei db. Die drei Ebenen $E_\perp$, E_a, E_s bestimmen ein rechtwinkliges Koordinatensystem in den Begrenzungsebenen des räumlichen Schnittes. Sei die X-Achse der Schnittgeraden der beiden Ebenen E_s und $E_\perp$ parallel, die Z-Achse parallel der Schnittgeraden der beiden Ebenen E_a und E_s, so verlaufen alle Strahlen des Bündels ϑ, φ parallel der Z-Achse des Schnittes. Zerlegen wir nunmehr die Schnittfigur in elementare rechtwinklige Quader, deren größte Seiten parallel dem Strahlenbündel sind, so kann man diese Quader mit ihren kleinsten Flächen aus den Seiten db und dx so aneinanderreihen, daß sie eine langgezogene räumliche Figur bilden, deren Gesamtvolumen gleich dem der Schnittfigur ist. Durchsetzen n Strahlen den Schnitt, so führe man durch jeden Strahl eine Ebene senkrecht zu den Begrenzungsebenen. Dann teilen diese Strahlen den Schnitt in $n+1$ elementare Quader. Aus der Gleichheit der Volumina beider Figuren (Schnitt und die aneinandergereihten elementaren Quader) erhält man

$$S \cdot db = \left(\sum_{k=1}^{k=n} l_k\right) \overline{dx}\, db, \tag{11}$$

[1]) L. Tuwim, Berl. Ber. 1931, S. 91.

wo S der Flächeninhalt jeder der zwei Begrenzungsebenen des Schnittes, l_k die Weglänge des einzelnen k-ten Strahles, $\overline{dx}$ der mittlere Abstand je zweier benachbarter, durch die Strahlen senkrecht zu den Begrenzungsebenen gelegter Ebenen bedeuten. Dann hat man

$$\overline{dx} = \frac{|x_2 - x_1|}{n}, \tag{12}$$

wo x_1 und x_2 die Schnittpunkte der seitlichen Begrenzung des Schnittes mit der X-Achse sind. (12) in (11) ergibt

$$S \cdot db = db\,|x_2 - x_1|\,\frac{\sum_{k=1}^{k=n} l_k}{n}, \tag{13}$$

woraus, weil $\bar{l} = \frac{1}{n}\sum_{k=1}^{k=n} l_k$,

$$\bar{l} = \frac{S}{|x_2 - x_1|} \tag{14}$$

das arithmetische Mittel der Weglängen des Parallelbündels im Schnitt ist. Um zur Summe der Weglängen des Parallelbündels im Schnitt pro Zeiteinheit zu gelangen, muß die Anzahl dN der den Schnitt in der Zeiteinheit durchsetzenden Strahlen des betrachteten Parallelbündels ϑ, φ berechnet werden. Diese ist gleich

$$dN = N_0 e^{-\mu H \sec\vartheta} \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi\, d\sigma, \tag{15}$$

wo

$$d\sigma = db\,|x_2 - x_1| \tag{16}$$

die Fläche der Projektion des flachen Raumschnittes auf die Ebene $E_\perp$ ist, denn diese Ebene $E_\perp$ steht ja zu den begrenzenden Ebenen des Schnittes und zur Strahlenrichtung (ϑ, φ) ihrerseits senkrecht. Die Summe der Weglängen pro Zeiteinheit im betrachteten Schnitt $d\,(\sum l)_{\vartheta,\varphi}$ ist also

$$\begin{aligned} d\,(\textstyle\sum l)_{\vartheta,\varphi} &= \frac{S}{|x_2 - x_1|} \cdot db\,|x_2 - x_1| N_0 e^{-\mu H \sec\vartheta} \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi \\ &= N_0 e^{-\mu H \sec\vartheta} \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi\, dV, \end{aligned} \tag{17}$$

wo $dV = S\,db$ das Volumen des Schnittes ist. Integriert man über alle Schnitte, so erhält man für die Summe der Weglängen pro Zeiteinheit für Strahlen der Richtung ϑ, φ den Ausdruck

$$(\textstyle\sum l)_{\vartheta,\varphi} = N_0 e^{-\mu H \sec\vartheta} \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi \int dV = N_0 \pi r^2 l e^{-\mu H \sec\vartheta} \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi \tag{18}$$

und für die gesamte Höhenstrahlung, also sämtliche Richtungen ϑ, φ ergibt sich

$$\textstyle\sum l = 2\pi N_0 \pi r^2 l \Phi(\mu H). \tag{19}$$

Um aus der Summe der Weglängen $\sum l$ die mittlere Weglänge zu erhalten, hat man $\sum l$ durch die Anzahl der Strahlen $N_{\mu H}(\alpha)$ zu dividieren, also

$$\bar{l} = \frac{2\pi^2 r \Phi(\mu H)}{f_1(\mu H, \alpha) + \frac{r}{l} f_2(\mu H, \alpha)}, \tag{20}$$

woraus nach (10), (1) und (2)

$$k = \frac{J_0}{N_0}. \tag{21}$$

Wie sich zeigt, wird die Bestimmung der spezifischen Ionisation auf die Ermittlung von Konstanten der Höhenstrahlung zurückgeführt, welche von Form und Größe der Meßinstrumente völlig unabhängig sind und damit die Bestimmung allgemeingültig machen. Dahingegen hatten die ersten zuverlässigen Schätzungen der spezifischen Ionisation der Höhenstrahlung von Bothe und Kolhörster ($k = 90$ Ionen cm^{-1}) empirischen Charakter.

Zur Bestimmung von k haben wir noch keine besonderen Messungen ausgeführt. Die bisher aus anderen Messungen vorliegenden Mittelwerte von $J:V$ (Ionen cm^{-3} sec^{-1}) und $N(90^0)$ für drei Strahlungsapparate und zwei Zählrohre (alle Messungen hinter 10 cm Blei; Reststrahlung aus Messungen im Berlepschschacht in Staßfurt, vierte Hauptsohle 406 m u. M.) sind im folgenden zusammengestellt.

Tabelle 1.

$J:V$ in Ionen cm^{-3} sec^{-1} *nach Kolhörster (alles hinter allseitig* 10 cm Pb).

Nr.	Instrument	Gesamte Ionisierungsstärke in Potsdam	Gesamte Ionisierungsstärke in Staßfurt	Höhenstrahlung allein $J:V$ in Potsdam
14	4 Liter Normalluft	3,39	2,01	1,38
20	4 „ „	3,16	1,64	1,52
15	2 „ „	4,80	3,30	1,50
			Mittel	1,466 ($\pm$ 5 %)

Daher ist nach (1)

bei Annahme $\mu H = 1{,}0$ . . . . $J_0 = 1{,}570$
bei Annahme $\mu H = 0{,}5$ . . . . $J_0 = 0{,}716$ } (Fehler $\pm$ 5%)

Tabelle 2.

$N(90^0)$ in Stöße pro Minute nach Tuwim (alles hinter allseitig 10 cm Pb).

Nr.	Zählrohr	Gesamte Stoßzahl pro Minute in Potsdam	Gesamte Stoßzahl pro Minute in Staßfurt	Höhenstrahlung allein $N(90^0)$ in Potsdam
18	$r = 2{,}4$ cm; $l = 34{,}5$ cm	107,8 $\pm$ 0,9	6	101,8
15	$r = 2{,}5$ „; $l = 15{,}3$ „	48,4 $\pm$ 1,2		45,4

Dann wird nach (2)

Tabelle 3.

Zählrohr	Bei Annahme $\mu H = 1{,}0$	Bei Annahme $\mu H = 0{,}5$
Nr. 18	$N_0 = 0{,}0120$ pro sec	$N_0 = 0{,}0558$ pro sec
15	$N_0 = 0{,}0109$ „ „	$N_0 = 0{,}0508$ „ „
Mittel	$N_0 = 0{,}0115$ (Fehler $\pm 5\%$)	$N_0 = 0{,}0534$ (Fehler $\pm 5\%$)

Daher nach (21) $k = \dfrac{J_0}{N_0}$

bei Annahme $\mu H = 1{,}0$ . . . . . $k = 136{,}5$,

bei Annahme $\mu H = 0{,}5$ . . . . . $k = 134{,}2$.

Es stimmen also die bei den zwei Annahmen über μH berechneten Werte der spezifischen Ionisation nahezu überein. Man erhält im Mittel

$$k = 135 \text{ Ionen cm}^{-1} \text{ (Fehler } \pm 10\%).$$

Die spezifische Ionisation der Höhenstrahlung übertrifft also diejenige sehr schneller β-Strahlen (Geschwindigkeit $0{,}95\,c$) mit $k = 45$ Ionen cm^{-1} um das Dreifache. Für ein $k = 135$ würde die zugehörige β-Strahlengeschwindigkeit[1]) $0{,}6\,c$ betragen, was für Höhenstrahlung absolut ausgeschlossen erscheint. Der für Höhenstrahlung gültige Wert $k = 135$ trifft auch auf keine andere radioaktive Strahlung zu; denn z. B. liefern RaC-γ-Strahlen in Normalluft im Mittel 1 bis 2 Ionen cm^{-1}. α-Teilchen erzeugen etwa $k = 10^5$ Ionen cm^{-1}, δ- und Rückstoßstrahlen noch mehr.

Aus der spezifischen Ionisation k kann man die Energie E eines einzelnen Strahles berechnen, wenn die zur Erzeugung eines Ionenpaares erforderliche mittlere Energie A und der Absorptionskoeffizient μ bekannt sind. Denn aus der Gültigkeit des $e^{-\mu H \sec \vartheta}$-Gesetzes für jedes elementare Parallelstrahlenbündel (ϑ, φ) [also $\Phi(\mu H)$-Gesetz für die gesamte Höhenstrahlung] berechnet sich die mittlere gesamte Weglänge der einzelnen Strahlen vom Eintritt in die Erdatmosphäre bis zu ihrer vollständigen Absorption zu $\int_{x=0}^{x=\infty} e^{-\mu x}\,dx = \dfrac{1}{\mu}$[2]). Somit erhält man

$$E = \frac{kA}{\mu} = \frac{J_0 A}{N_0 \mu}. \tag{22}$$

[1]) Siehe z. B. K. W. F. Kohlrausch, Radioaktivität, Handb. d. Experimentalphys., S. 409, Tabelle 82. Leipzig 1928.

[2]) Siehe z. B. W. Kolhörster u. L. Tuwim, Absorptionskoeffizienten der Höhenstrahlung, Ergebn. kosm. Phys. **7**, 127—179, Leipzig 1931.

Die Ablösearbeit A ist für Höhenstrahlung unbekannt, eine untere Grenze bildet aber sicher das Ionisationspotential 16 eVolt, so daß $A > 16$ eVolt ist. Daher wird

$$E > \frac{135 \cdot 16}{9 \cdot 10^{-4} \cdot 1{,}293 \cdot 10^{-3}} \sim 2 \cdot 10^{9} \text{ eVolt}.$$

Die Bedeutung dieser Energiebestimmung erblicken wir in der Unabhängigkeit des Ergebnisses von hypothetischen Formeln (z. B. Klein-Nishina, Streuformel, Bohrsche Bremsformel usw.) und von speziellen Annahmen über die Natur der Höhenstrahlung. Falls es sich bei der Höhenstrahlung um Elektronenstrahlen handelt, würde der hohe Wert der spezifischen Ionisation $k = 135$ bedeuten, daß in der Nähe der Lichtgeschwindigkeit die spezifische Ionisation mit wachsender Geschwindigkeit durch ein Minimum geht, welches bei geringerer Geschwindigkeit liegen sollte, als sie den Höhenstrahlen zukommt.

Potsdam, 12. Oktober 1931.

Bemerkung zu der Mitteilung von Herrn Gr. Landsberg und L. Mandelstam: „Über die selektive Lichtstreuung“[1]).

Von **W. Kapuściński** in Warschau.

(Eingegangen am 21. Oktober 1931.)

In der unter dem angeführten Titel erschienenen vorläufigen Mitteilung berichten Landsberg und Mandelstam über eine Beobachtung der selektiven Lichtzerstreuung im Hg-Dampf. Sie haben nämlich festgestellt, daß die eingestrahlte Zinkfunkenlinie 2558 Å im Hg-Dampf von 380 mm Druck kräftig, die Linie 2502 Å dagegen nur sehr viel schwächer zerstreut wird; diese Erscheinung setzen sie in Verbindung mit dem Verlauf des Brechungsexponenten des Hg-Dampfes in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

Im Zusammenhang damit möchte ich bemerken, daß ich eine Erscheinung dieser Art bereits vor einigen Jahren im Cadmiumdampf beobachtet habe[2]). Wenn man nämlich den gesättigten Cd-Dampf von etwa 100 bis 1000 mm Druck mit einem Licht bestrahlt, dessen Spektrum intensive Linien in dem Gebiet 2300 bis 2900 Å enthält[3]), so treten im Fluoreszenzspektrum, samt der intensiven ultravioletten Bandenfluoreszenz, die erwähnten Linien stark auf. Mittels Kontrollversuchen wurde nachgewiesen, daß die Zerstreuung des erregenden Lichtes an den Gefäßwänden hier praktisch keine Rolle spielte.

Sehr bemerkenswert ist dabei der Umstand, daß die Intensität der dem Anschein nach kontinuierlichen Bandenfluoreszenz in einem deutlichen Zusammenhang mit den ausgestrahlten Linien steht: diese Intensität wächst nämlich auf eine sehr ausgesprochene Weise bereits in einer beträchtlichen (bis 100 Å) Entfernung vom Ort der Linie, so daß diese an der Basis stark verbreitert erscheint. Es ist nicht anzunehmen, daß das etwa durch einen Haloeffekt in der empfindlichen Schicht der Platte entsteht, denn es kommt auch bei relativ schwacher Belichtung der Platte zum Vorschein. Der erwähnte Einfluß der eingestrahlten Linie auf die Intensitäts-

---

[1]) Gr. Landsberg u. L. Mandelstam, ZS. f. Phys. **72**, 130, 1931.

[2]) W. Kapuściński, Soc. Pol. de Phys. **8**, 5, 1927; Bull. Acad. Pol. Krakau (A) 1927, S. 1; ZS. f. Phys. **41**, 214, 1927; in den angeführten Mitteilungen wurde diese Erscheinung als „Reemission der erregenden Linien“ bezeichnet.

[3]) Z. B. Cd-, Zn-, Mg-, C-, Fe-Funken, Hg-Bogen usw.

verteilung in der umgebenden Bandenfluoreszenz macht die Annahme wahrscheinlich, daß es sich hier nicht um eine Zerstreuung im Sinne Lord Rayleighs handelt, sondern daß *die Emission der Linie und der Banden unmittelbar miteinander verknüpft sind*: das in der Absorptionsbande des Cd-Dampfes (die sich von etwa 2200 Å an nach langen Wellen hin erstreckt) absorbierte Licht kann teilweise ohne größere Wellenlängenänderung *reemittiert*, teilweise aber in die Bandenemission verwandelt werden. Im Fluoreszenzspektrum des Cadmiumdampfes ist das Auftreten der eingestrahlten Linien (die nicht zum Cd-Bogenspektrum gehören) mit der Anregung der Bandenfluoreszenz, also mit einem bedeutenden Energieumsatz, untrennbar verbunden.

Es wäre möglich, daß die von den Herren Landsberg und Mandelstam im Hg-Dampf beobachtete Erscheinung der oben beschriebenen analog sei: bei ihren Versuchen war ja die Dampfdichte so hoch, daß die Bandenabsorption des Hg-Dampfes eine große Rolle spielen dürfte. Die Zinklinie 2558 Å würde in diesem Falle reemittiert werden, weil sie in die 2540 Å-Absorptionsbande des Hg-Dampfes fällt, die Linie 2502 Å liegt dagegen außerhalb dieser Bande, daher wird sie mit merklicher Intensität nicht reemittiert. Die Entscheidung, ob wir es in einem gegebenen Falle mit einer fluoreszenzartigen Reemission des eingestrahlten Lichtes oder mit einfacher Zerstreuung zu tun haben, wäre durch genauere Intensitätsmessungen der ausgestrahlten Linien in Abhängigkeit von den n-Werten sowie durch die Bestimmung der Intensitätsverteilung innerhalb der Linien zu gewinnen.

Warschau, Institut für Experimentalphysik der Universität.

(Mitteilung aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität.)

Über eine neue atmosphärische Sauerstoffbande bei λ 7710.

Von **R. Mecke** und **W. Baumann** in Heidelberg.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 16. Oktober 1931.)

Die im Sonnenspektrum nur bei tiefem Sonnenstand erscheinende atmosphärische Sauerstoffbande λ 7710 wird als v', $v'' = 1$, 1-Bande gedeutet. Von ihr konnten 38 Linien ausgemessen werden. Die Kombinationsbeziehungen dieser Bande stellen den Termansatz einer $^3\Sigma - {}^1\Sigma$-Interkombination außer jeden Zweifel. Als Moleküldaten ergeben sich die Kernfrequenz des Grundzustandes $\omega_e(1-2x) = 1556{,}405$ und $B'' = 1{,}4375\ (1 - 0{,}0111\ v'')$. Ferner wird die Übergangswahrscheinlichkeit $1 \to 1$ relativ zu $0 \to 0$ zu 0,8 abgeschätzt, was mit der Erwartung übereinstimmt. Als Intensitätsverhältnis der beiden A-Banden im Sonnenspektrum $A_{00} : A_{11}$ ergibt sich 6000 : 1.

Gelegentlich unserer Untersuchungen über das Mischungsverhältnis der drei Sauerstoffisotopen[1]), bei denen wir wegen der schwachen Absorption der Isotopenlinien gezwungen waren, Aufnahmen vom Sonnenspektrum bei ganz tiefem Sonnenstande zu machen (17^0 und $8^1/_2{}^0$) entdeckten wir in der Nähe der starken A-Bande eine schwache, ganz analog gebaute Sauerstoffbande. Sie gehört dem Übergang $v = 1 \to 1$ an, so daß jetzt die Banden A (0, 0), B (0, 1), α (0, 2), α' (0, 3), α'' (0, 4) und A (1, 1) dieses Systems bekannt sind. Die Bande wird schon von Babcock in einer kurzen Notiz[2]) erwähnt. Er gibt an, sie bei Luftschichten von 40 bis 70 km — was etwa den von uns benutzten Schichten entsprechen würde — gefunden und 26 Linien ausgemessen zu haben. Da uns aber außer dieser Notiz seitdem keine ausführliche Veröffentlichung bekanntgeworden ist, glauben wir unsere Messungen nicht länger zurückhalten zu müssen, um so mehr, als sie vollständiger zu sein scheinen und für die Ergänzung der Moleküldaten des Sauerstoffs von einiger Wichtigkeit sind. Zunächst ermöglichen sie nämlich die von Mulliken[3]) herrührende Deutung der atmosphärischen Sauerstoffbanden als eine Singulett-Triplett-Interkombination nach dem Termansatz [wir wählen hier unsere Indizierung[4])]

$$\left.\begin{aligned} R_2(J) &= F'(J) - F_2''(J-1), & P_2(J) &= F'(J) - F_2''(J+1), \\ R_1(J) &= F'(J) - F_1''(J), & P_3(J) &= F'(J) - F_3''(J) \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

[1]) R. Mecke u. W. H. J. Childs, ZS. f. Phys. **68**, 363, 1931.
[2]) H. D. Babcock, Phys. Rev. **35**, 125, 1931.
[3]) R. S. Mulliken, ebenda **32**, 880, 1928.
[4]) R. M. Badger u. R. Mecke, ZS. f. Phys. **60**, 59, 1930.

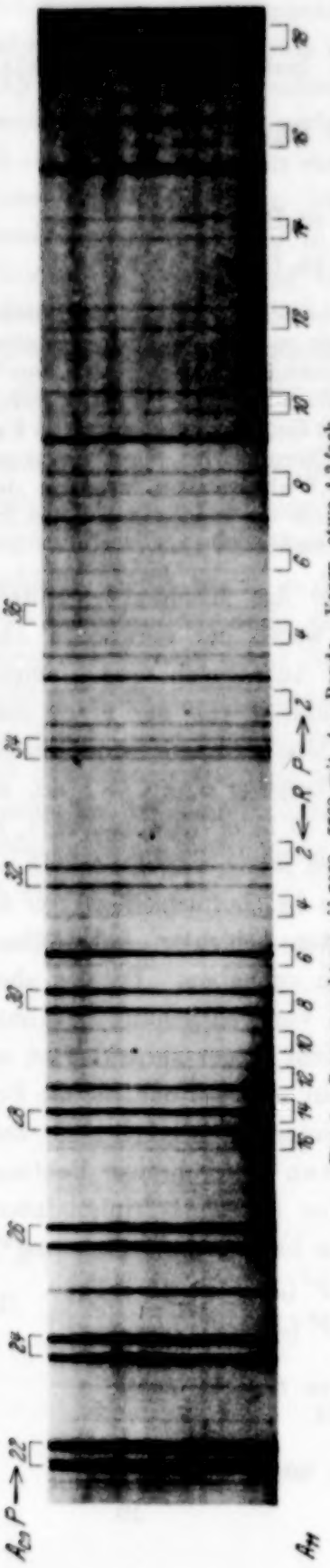


Fig. 1. Sonnenspektrum $\lambda\lambda$ 7668—7762 mit A_{11}-Bande. Vergr. etwa 4,2 fach.

einwandfrei sicherzustellen. Zwar liegen gegen diesen Termansatz keine Bedenken vor, ein Termansatz ist aber im bandenspektroskopischen Sinne immer erst dann sichergestellt, wenn die Analysen von mindestens drei Banden vorliegen, die im Kantenschema ein rechtwinkliges Dreieck miteinander bilden (siehe Tabelle 6). Die vierte Bande, die das Dreieck zum Rechteck ergänzt, läßt sich dann stets aus den Kombinationsbeziehungen der drei Banden berechnen und gilt daher als gute Kontrolle. Da nun beim Sauerstoff nur Banden der ersten Reihe $v'' = 0$ bekannt waren, so war diese Sicherstellung des Termansatzes bisher noch nicht möglich.

Durch Ausmessen dieser (1, 1)-Bande ergibt sich ferner auch sofort die Kernfrequenz des Grundzustandes mit einer erheblich größeren Genauigkeit, als die ultravioletten Absorptionsbanden oder das Ramanspektrum es zulassen. Daß auch andere Molekülдaten des Grundzustandes sich ergänzen lassen, wurde bereits erwähnt. Schließlich ist es möglich, nach dem gleichen Verfahren, das wir bei der Bestimmung des Isotopenmischungsverhältnisses angewandt haben, die Intensität der Bande, d. h. das Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten a_{11}/a_{00} abzuschätzen.

Zunächst zeigt Fig. 1 eine Vergrößerung dieser Bande, die wir im folgenden mit A_{11} indizieren wollen, um so die Bezeichnungsweise der Banden nach Fraunhoferschen Linien beizubehalten. Auf der Abbildung sind auch noch die Ausläufer der starken A_{00}-Bande markiert, die auch durch vier neue Linien ergänzt wurde. Tabellen 1 und 2 bringen dann die

Messungen der beiden P- und R-Zweige. Hierfür standen drei Sonnenaufnahmen zur Verfügung, die bei Schichtdicken der Atmosphäre von 25 bis 50 km gemacht wurden; näheres siehe die frühere Arbeit[1]). Als Normallinien wählten wir die Sauerstofflinien 7689,177, 7690,217, 7695,837, 7696,868, 7702,736, 7703,754 und die Sonnenlinien 7698,977 K, 7710,367 Fe, 7711,737 Fe^+, 7714,309 Ni, 7715,577 Ni, 7723,211 Fe, 7727,616 Ni, 7742,722 Fe, 7748,284 Fe und 7748,894 Ni, die wir der „Revision of Rowlands Preliminary Table" von St. John, Moore, Ware, Adams und Babcock[2]) entnahmen. Für relative Messungen — wie hier — dürfte ihre Genauigkeit wohl ausreichend sein. In Tabelle 3 sind auch noch einige schwache Linien angeführt, die in diesen Tabellen nicht enthalten waren. Vier davon gehören der A_{00}-Bande an, von einer Identifizierung der anderen sahen wir ab. Tabellen 1 und 2 zeigen zunächst, daß die Triplettaufspaltung $F_1(J+1) - F_2(J) - F_3(J-1)$ für $v'' = 1$ praktisch die gleiche ist wie für $v'' = 0$. Zum Vergleich haben wir unsere früheren, gut ausgeglichenen

Tabelle 1. R-Zweig der A_{11}-Bande λ 7710.

J	K_j	λ	ν	$\Delta\nu$, A_{11}	$\Delta\nu$, A_{00}	Bemerkungen
2	2	7705,200	12 974,683	1,815	1,869	
	1	7704,122	12 976,498			
4	2	7702,223	12 979,698	1,940	1,946	
	1	7701,072	12 981,638			
6	2	7690,493	12 984,298	1,940	1,987	
	1	7698,343	12 986,238			
8	2	(7696,868)	12 988,727	(1,74)	2,016	ü, $A_{00}P_2(30)$ *st*
	1	(7695,837)	12 990,466			ü, $A_{00}P_3(30)$ *st*
10	2	7694,735	12 992,327	2,032	2,041	
	1	7693,532	12 994,359			
12	2	7692,735	12 995,706	(1,98)	2,063	ü, ⊙ *st*
	1	(7691,56)	12 997,688			
14	2	7690,932	12 998,756	2,112	2,085	
	1	7689,681	13 000,868			
16	2	(7689,18)	13 001,72	(1,78)	2,106	ü, $A_{00}P_3(28)$ *st*
	1	7688,123	13 003,50			
18	2	7688,1	13 003,5	2,1	2,126	sehr schwach und gegenseitig überlagert
	1	7686,9	13 005,6			
20	2	7686,9	13 005,6	2,0	2,146	
	1	7685,7	13 007,6			

ü = überlagert. ⊙ = Sonnenlinie.

[1]) R. Mecke u. W. H. J. Childs, l. c.
[2]) Carnegie Inst. of Wash. 1928.

Tabelle 2. P-Zweig der A_{11}-Bande λ 7710.

J	P_i	λ	ν	$\Delta\nu$, A_{11}	$\Delta\nu$, A_{00}	Bemerkungen
0	2	—	—			ü, $A_{00}P_3$ (34)
2	3	7712,400	12 962,570	2,084	2,091	
	2	7713,640	12 960,486			
4	3	7716,252	12 956,099	2,025	2,014	
	2	7717,458	12 954,074			
6	3	7720,312	12 949,285	1,967	1,973	
	2	7721,484	12 947,318			
8	3	7724,578	12 942,137	(2,01)	1,944	ü, $A_{00}P_2$ (38)
	2	7725,780	12 940,124			
10	3	7729,115	12 934,537	1,927	1,919	
	2	7730,267	12 932,610			
12	3	7733,783	12 926,731	(1,97)	1,897	ü, ⊙
	2	7734,960	12 924,764			
14	3	7738,856	12 918,255	1,861	1,875	
	2	7739,971	12 916,394			
16	3	7744,132	12 909,455	1,761	1,854	
	2	7745,188	12 907,694			
18	3	7749,573	12 900,394	1,59	1,834	
	2	7750,586	12 898,708			

ü = überlagert.

Tabelle 3. Neue Linien im Gebiet der A_{11}-Bande λ 7710.

λ	γ	Bemerkungen	λ	γ	Bemerkungen
7709,877	12 966,813	$A_{00}P_3$ (34)	7718,262	12 952,724	$A_{00}P_2$ (36)
7710,885	12 965,119	$A_{00}P_2$ (34)	7719,055	12 951,394	
7712,761	12 961,963		7720,745	12 948,558	
7714,643	12 958,801		7722,773	12 945,156	
7715,231	12 957,813		7745,498	12 907,177	
7717,246	12 954,430	$A_{00}P_3$ (36)	7746,587	12 905,361	

Messungen[1]) für $v'' = 0$ angeführt, ein systematischer Unterschied läßt sich mit Sicherheit nicht feststellen.

Die folgenden Tabellen bringen dann die üblichen Kombinationsbeziehungen, und zwar:

$$\Delta_2 F'(J) = R_2(J+1) - P_2(J-1) = F'(J+1) - F'(J-1) \sim 4B'(J+\tfrac{1}{2}), \quad (2)$$

$$\Delta_2 F_2''(J) = R_2(J) - P_2(J) = F_2''(J+1) - F_2'(J-1) \sim 4B''(J+\tfrac{1}{2}), \quad (3)$$

$$\Delta_2 F_{13}''(J) = R_1(J) - P_3(J) = F_3''(J) - F_1'(J). \quad (4)$$

Beziehung (2) muß mit der entsprechenden der Bande B_{01}, die wir den Messungen von Dieke und Babcock[2]) entnehmen können, streng übereinstimmen.

[1]) R. M. Badger u. R. Mecke, l. c.

[2]) G. H. Dieke u. H. D. Babcock, Proc. Nat. Acad. Amer. **13**, 670, 1927.

stimmen. Dies ist auch der Fall. Da die Beziehungen (3) und (4) bereits früher an der A_{00}- und B_{01}-Bande geprüft werden konnten[1]) (unsere ausgeglichenen Werte sind in Tabelle 4 zum Vergleich angeführt worden), so ist zusammen mit unseren früheren Intensitätsmessungen die Richtigkeit des Termansatzes bewiesen.

Tabelle 4. Kombinationsbeziehungen.

$R_2(J+1)-P_2(J-1)$			$R_2(J)-P_2(J)$			$R_1(J)-P_2(J)$		
J	A_{11}	B_{01}	J	A_{11}	A_{00}, B_{01}	J	A_{11}	A_{00}, B_{01}
1	—	8,243						
3	19,212	19,218	2	14,197	14,385	2	13,928	14,172
5	30,224	30,205	4	25,624	25,876	4	25,539	25,814
7	(41,41)	41,164	6	36,980	37,373	6	36,953	37,375
9	(52,20)	52,126	8	(48,60)	48,852	8	(48,33)	48,917
11	63,096	63,088	10	59,717	60,317	10	59,822	60,453
13	73,992	73,936	12	70,942	71,804	12	(70,96)	71,953
15	(85,32)	84,965	14	82,362	83,251	14	82,613	83,443
17	95,9	95,865	16	(94,03)	94,696	16	94,047	94,98
19	106,8	106,80	18	104,9	105,98	18	105,3	106,44

( ) Benutzung von überlagerten Linien.

Tabelle 5. Kombinationsbeziehungen.

J	$R_i^0(J+1)-R_i^1(J+1)$		$P_i^0(J-1)-P_i^1(J-1)$		Mittel
	R_2	R_1	P_2	P_3	
1	1556,352	1556,409	—	—	1556,380
3	1556,176	1556,186	1556,170	1556,170	1556,175
5	1555,904	1555,945	1555,923	1555,909	1555,920
7	(1555,265)	(1555,547)	1555,510	1555,519	1555,515
9	1554,939	1554,952	(1555,016)	1554,952	1554,948
11	1554,323	(1554,472)	1554,331	1554,323	1554,326
13	1553,404	1554,462	1553,460	(1553,392)	1553,442
15	(1552,233)	1552,548	1552,594	1552,610	1552,584
17			1551,541	1551,644	1551,59
					1556,405

In der Tabelle 5 sind dann noch für jede der vier Zweige unter Verwendung der Messungen von Dieke und Babcock für die B-Bande die Beziehungen

$$R_i^0(J) - R_i^1(J) \qquad \text{und} \qquad P_i^0(J) - P_i^1(J)$$

gebildet, weil sich daraus die Kernschwingungsfrequenz und die Änderung der B''-Konstante leicht berechnen läßt. Da ja die Triplettaufspaltung praktisch von der Quantenzahl v unabhängig ist, so müssen alle vier Beziehungen untereinander gleich sein, d. h. es ist

$$R_i^0(J+2) - R_i^1(J+2) = P_i^0(J) - P_i^1(J)$$

[1]) R. M. Badger u. R. Mecke, l. c.

Tabelle 6. Linienschema der atmosphärischen Sauerstoffbanden für $P_3(2)$.

v''	$v' = 0$	1	2	3	4
	A_{00} [1]	B_{01} [2]	α_{02} [2]	$\alpha_{03}(\alpha')$ [2]	$\alpha_{04}(\alpha'')$ [3]
	λ 7 623,283	λ 6 885,754	λ 6 289,397	λ 5 797,499	λ 5 385
	1404,634	*1374,56*	*1350,75*	*1319,43*	
0	ν 13 114,106	ν 14 518,740	ν 15 893,30	ν 17 244,05	ν 18 563,48
	[*1556,17*]	*1556,170*	[*1556,17*]	[*1556,17*]	[*1556,17*]
		A_{11} [5]			
1	[λ 8 650 / ν 11 557,936] [4]	λ 7 712,400 / ν 12 962,570	[λ 6 973 / ν 14 337,13]	[λ 6 372,6 / ν 15 687,88]	[λ 5 880,5 / ν 17 007,3]

(streng gilt diese Beziehung nur für $i = 2$). Aus dem Mittelwert berechnet sich dann nach der Gleichung

$$\Delta R_i(J'') = \Delta P_i(J'') = \omega_0(1 - 2x) - (B_0 - B_1) J''(J'' + 1),$$

$$\omega_0(1 - 2x) = 1556{,}405,$$

$$B_0 - B_1 = +0{,}0159.$$

Da B_0 bereits früher[6]) zu 1,4375 bestimmt worden ist, so ist also

$$B_v = 1{,}4375\,(1 - 0{,}0111\,v).$$

Hiermit sind die Moleküldaten des Grundzustandes ergänzt. Mit Hilfe der Kombinationsbeziehungen der Tabelle 5 kann man jetzt auch aus den Messungen der Banden A_{00}, α_{02}, α'_{03}, α''_{04} die entsprechenden Banden der zweiten Reihe $v'' = 1$ berechnen. Als Beispiel geben wir in Tabelle 6 das Schema für die Linie $P_3(2)$ wieder, direkt gesucht haben wir jedoch nur nach der Bande 1, 0 bei λ 8650, wir konnten aber auf den Aufnahmen keine der Linien feststellen, so daß diese Bande eine noch erheblich geringere Intensität haben muß als A_{11} λ 7710.

Es bleibt jetzt noch übrig, die Intensität dieser A_{11}-Bande relativ zu A_{00} abzuschätzen, d. h. ihre relative Übergangswahrscheinlichkeit zu bestimmen. Hierzu benutzen wir die gleiche Methode, die wir bereits bei der Bestimmung des Mischungsverhältnisses der Isotopen angewandt haben: Wir stellen diejenigen Linien in der A_{11}- und A_{00}-Bande fest, die miteinander die gleiche Intensität haben. Es handelt sich also wieder um eine Nullmethode, die dadurch, daß wir das Gesetz der Intensitäts-

[1]) Mecke u. Badger.
[2]) Dieke u. Babcock.
[3]) Ossenbrüggen (W. Ossenbrüggen, ZS. f. Phys. **49**, 167, 1928).
[4]) [ ] berechnet.
[5]) Mecke u. Baumann.
[6]) R. Mecke u. K. Wurm, ZS. f. Phys. **61**, 37, 1930.

verteilung in den Banden genau kennen[1]), sehr bequem und leicht anwendbar ist. Bezeichnen wir mit a_{00} und a_{11} die Übergangswahrscheinlichkeiten für die Kernschwingungsquantensprünge $0 \to 0$ und $1 \to 1$, so gilt für Linien *gleicher* Intensität die Beziehung

$$a_{00}\, i_{00}\, e^{-\frac{E_{00}}{kT}} = a_{11}\, i_{11}\, e^{-\frac{E_{11}}{kT}}.$$

Die i-Faktoren und die Boltzmanglieder sind bekannt, die Gleichung ist aber noch wegen der Temperaturschichtung in der Atmosphäre zu korrigieren, wegen der Ableitung der Korrektur siehe jedoch die frühere Arbeit[2]). Es ist dann

$$\left(\frac{a_{11}}{a_{00}}\right) = \left(\frac{i_{00}}{i_{11}}\right) e^{\frac{E_{11}-E_{00}}{kT}} \left(\frac{E_{11}+1100}{E_{00}+1100}\right).$$

Die Korrektur ändert das Resultat nur um etwa 13%, ist also nicht sehr erheblich. Die Verhältnisse liegen auch noch insofern sehr günstig, als Linien gleicher Intensität sehr eng beisammen liegen, eine ganz wesentliche Voraussetzung für einigermaßen zuverlässige Schätzungen. So bilden z. B. $P_3(36)$ und $P_2(4)$ ein sehr enges ($\Delta\lambda = 0{,}21$ Å), aber deutlich getrenntes Dublett gleicher Intensität miteinander. Betrachten wir nun die Aufnahme (bei der Schwäche der Linien kommen nur visuelle Schätzungen in Betracht), so zeigen sich $P_3(34)$ und $P_2(34)$ noch stärker als jede Linie der A_{11}-Bande. Die folgenden Linien von A_{00} — $P_3(36)$ und $P_2(36)$ — haben etwa gleiche Intensität mit $P_2(2)$, $P_3(4)$, $P_2(4)$, $P_3(6)$ und $P_3(8)$, erscheinen jedoch etwas schwächer als $P_2(6)$ und sind ganz sicher schwächer als $P_2(8)$, die von $P_2(38)$ überlagert ist und dadurch stärker erscheint, als ihrer Intensität entspricht. $P_3(2)$ ist ganz merkbar schwächer als diese Linien und $P_3(38)$ läßt sich nicht mehr mit Sicherheit feststellen. Berücksichtigt man nun diese Angaben, so folgt aus Tabelle 7, die die berechneten Intensitäten enthält, daß ungefähr $a_{11}/a_{00} = 0{,}8$ sein dürfte, als Grenzen möchten wir dabei angeben $0{,}6 < a_{11}/a_{00} < 1$, um darzutun, daß es sich um Schätzungen schwacher Linien handelt. Das Resultat ist aber durchaus verständlich. Da die Kernfrequenzen und die Trägheitsmomente in den beiden Elektronenzuständen sich nicht sehr voneinander unterscheiden, so ist eine sehr enge Condonparabel zu erwarten mit ausgeprägter Bevorzugung der Mitteldiagonale $v' = v''$. A_{11} kann also — auf gleiche Molekülzahl bezogen — nicht wesentlich schwächer sein als A_{00}. Wegen der thermischen Verteilung beträgt aber auf den Sonnen-

[1]) W. H. J. Childs u. R. Mecke, ZS. f. Phys. **68**, 344, 1931.
[2]) R. Mecke u. W. H. J. Childs, ZS. f. Phys. **68**, 362, 1931.

Tabelle 7.

Intensitäten (ber.)

A_{00}	i	E	I_{corr}	A_{11}	i	E	I_{corr}
$P_3(32)$	32,5	1605	$6{,}00 \cdot 10^{-3}$	$P_3(2)$	2,5	1571	$0{,}57 \cdot 10^{-3}$
$P_2(32)$	34	1607	6,23	$P_2(2)$	4	1573	0,89
$P_3(34)$	34,5	1801	2,26	$P_3(4)$	4,5	1597	0,87
$P_2(34)$	36	1803	2,35	$P_2(4)$	6	1599	1,14
$P_3(36)$	36,5	2009	0,81	$P_3(6)$	6,5	1634	1,03
$P_2(36)$	38	2011	0,83	$P_2(6)$	8	1636	1,26
$P_3(38)$	38,5	2228	0,27	$P_3(8)$	8,5	1682	1,04
$P_2(38)$	40	2230	0,28	$P_2(8)$	10	1684	1,15

Intensitäten (beob.)

$$P_2(2) \sim P_3(4) \lesssim P_3(36) \sim P_2(36) \sim P_2(4) \sim P_3(6) \sim P_3(8),$$

$$P_3(2) < P_3(36),\ P_2(36) \lesssim P_2(6) < (P_2(8) + P_2(38)),$$

$$0{,}6 < \frac{a_{11}}{a_{00}} \sim 0{,}8 < 1.$$

aufnahmen das Intensitätsverhältnis in Wirklichkeit etwa $A_{11} : A_{00} \sim 1 : 6000$! Die meßbare Überbrückung dieses großen Intensitätsintervalls ist selbstverständlich nur besonders günstigen Umständen zu verdanken. Da nun die B_{01}-Bande wesentlich schwächer ist als A_{00} (das Intensitätsverhältnis ist leider noch nicht bekannt, doch dürfte es mehr als 1 : 10 betragen), so folgern wir weiter, daß unter der Annahme einer symmetrisch liegenden Condonparabel die (1, 0)-Bande sich wohl kaum jemals in Absorption wird nachweisen lassen, auch ein Auffinden von B_{12} im Sonnenspektrum halten wir für fraglich.

Fassen wir die Resultate nochmals kurz zusammen, so ergibt sich aus unseren Messungen

a) die Richtigkeit des von Mulliken gewählten Termansatzes ${}^3\Sigma \to {}^1\Sigma$,
b) die Kernfrequenz des Grundzustandes $\omega_0 (1 - 2x) = 1556{,}405$,
c) die Änderung des Trägheitsmomentes $B_v'' = 1{,}4375\,(1 - 0{,}0111\,v)$,
d) die Übergangswahrscheinlichkeit $a_{11} = 0{,}8\,a_{00}$,
e) ein Intensitätsverhältnis von $A_{00} : A_{11} = 6000 : 1$.

Der Helmholtz-Gesellschaft und den Freunden der Universität Heidelberg sind wir für die Überlassung von Apparaten und Mitteln zu großem Dank verpflichtet.

Heidelberg, Physikalisch-Chemisches Institut, Oktober 1931.

Elektromagnetismus als natürliche Eigenschaft der Riemannschen Geometrie.

Von **Cornel Lanczos,** zurzeit Lafayette, Indiana (Ver. St. Nordamerika).

(Eingegangen am 5. Oktober 1931.)

Ein allgemeines Verfahren zeigt, daß das Vektorpotential mit der gewöhnlichen Riemannschen Geometrie eng verbunden ist. Es tritt bei der Integration von Feldgleichungen jederzeit auf, wenn diese aus einem Hamiltonschen Prinzip abgeleitet werden mit einer Hamiltonschen Funktion, die aus dem fundamentalen Einsteinschen Krümmungstensor R_{ik} und dem fundamentalen Maßtensor g_{ik} allein gebildet ist. Im weiteren wird eine aus den R_{ik} quadratisch aufgebaute Hamiltonsche Funktion benutzt, was zu fordern ist, wenn das Wirkungsintegral der natürlichen Bedingung der Eichinvarianz, d. h. der Unabhängigkeit von der Wahl der Längeneinheit, genügen soll. Die Kontinuitätsgleichung für das Vektorpotential ergibt sich streng als Folge der Feldgleichungen, die Potentialgleichung in erster Approximation. Daß dieses Vektorpotential in der Tat mit dem physikalischen Vektorpotential zu identifizieren ist — sofern es sich um ein Gebiet linearer Approximation, den „Äther" handelt —, zeigt die Ableitung eines Bewegungsgesetzes für das Elementarteilchen, das gerade die Lorentzsche ponderomotorische Kraft liefert.

1. Einleitung. Die vielfachen Versuche, die Elektrizität in harmonischer und ungezwungener Weise in die allgemeine Relativitätstheorie einzubauen, haben bis jetzt zu keinem wirklich befriedigenden Resultat geführt. Der Weg, der immer wieder eingeschlagen wurde, ist charakterisiert durch die Bemühung, über die reine Riemannsche Geometrie hinauszukommen. Betrachtet man die elektromagnetische Feldstärke als etwas Prinzipielles, so steht die Riemannsche Geometrie einer solchen Größe machtlos gegenüber, da sie infolge ihres symmetrischen Charakters immer wieder zu symmetrischen Tensorgebilden führt und ein antisymmetrischer Tensor zweiter Ordnung wie die elektromagnetische Feldstärke nirgends in Erscheinung tritt. Betrachtet man das Vektorpotential als das Prinzipielle, so besteht auch da die Schwierigkeit, daß die natürlichen Bildungen nicht von dieser Art sind, da der fundamentale Krümmungstensor $R_{\alpha\beta\gamma\nu}$ ein Tensor vierter Ordnung ist und durch Verjüngung zum Einsteinschen Krümmungstensor R_{ik} führt, der symmetrisch ist, durch weitere Verjüngung zur skalaren Krümmung R. Wir sehen nirgends die Möglichkeit, zu einem Vektor mit einer unmittelbar einleuchtenden Bedeutung zu gelangen. So scheint weder dem Vektorpotential, noch der elektrischen Feldstärke eine geometrische Interpretation zuzukommen, solange man innerhalb der reinen Riemannschen Geometrie bleibt. Die Einsteinsche Gravitationstheorie

hat die fundamentale Rolle des Krümmungstensors R_{ik} zur Charakterisierung einer Riemannschen Mannigfaltigkeit in Erfahrung gebracht. Man kann diesen Tensor in bestimmter Weise, geleitet von den Erhaltungssätzen, mit dem von Maxwell aufgestellten Spannungs-Energie-Tensor des elektromagnetischen Feldes in Verbindung bringen. Eine Lösung des Problems ist aber damit nicht gewonnen. Einerseits, weil wir den inneren Bau des Maxwellschen Tensors, die Art seiner Bildung aus der elektromagnetischen Feldstärke, nicht verstehen, andererseits, weil der innere Sinn der Feldstärke als selbständiges Objekt unerkannt bleibt, so daß dieser Ansatz sicher nur als eine phänomenologische Verknüpfung zu betrachten ist, der eine tiefere Bedeutung nicht zukommt.

Die Bemühungen, den Riemannschen Rahmen zu erweitern, um etwas dem Elektromagnetismus Äquivalentes zu erhalten, sind durch zwei verschiedene Richtungen charakterisiert[1]). Die eine Richtung, geknüpft an die Namen Weyl, Eddington, Einstein, verläßt das Riemannsche Linienelement und baut die Geometrie auf über eine noch allgemeinere Basis, nämlich ausgehend von der Idee der *Verschiebung*, wobei der infinitesimale Charakter der Geometrie noch stärker betont wird als in der Riemannschen Geometrie, da die Voraussetzung des Ferntransports eines Maßstabes nicht nötig ist, wie in der Riemannschen Geometrie. Andererseits verliert die Geometrie durch Verlust des Linienelements sehr viel an konstruktiven Elementen und wir haben auch schwerwiegende physikalische Gründe, wie Einstein hervorgehoben hat, an der wirklichen Existenz eines Linienelements in der Natur nicht zu zweifeln.

Der andere Weg wurde in den letzten Jahren von Einstein eingeschlagen und ist durch die Idee des „Fernparallelismus" charakterisiert. Die Riemannsche Geometrie wird beibehalten, die Erweiterung geschieht nicht durch Verallgemeinerung der Metrik, sondern durch Aufnehmen eines neuen geometrischen Elements in die Riemannsche Geometrie: des absoluten Parallelismus. Verfasser hat eine Darstellung dieser Theorie an anderer Stelle gegeben[2]), es möge darum auf diesen Artikel verwiesen werden, weshalb er auch diesen Lösungsversuch nicht für befriedigend hält.

Verfasser neigt schon seit längerer Zeit zur Ansicht, daß die Riemannsche Geometrie selbst noch zu wenig erforscht ist, als daß man das Recht

---

[1]) Zu erwähnen ist auch die Idee Kaluzas, die Maxwellschen Gleichungen durch Hinzunehmen einer fünften Dimension abzuleiten.

[2]) Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, Bd. X, S. 97, 1931, Berlin Julius Springer. In Hinblick auf diesen Artikel konnten manche Ausführungen der vorliegenden Arbeit kürzer gefaßt werden.

hätte, diesen Rahmen zu verlassen, bevor man sich nicht überzeugt hat, daß er den tieferen Problemen der Materie tatsächlich nicht gewachsen ist. Eine solche Untersuchung ist bis jetzt nie in gehörigem Umfang angestellt worden, und die vorliegende Arbeit wird gerade das Gegenteil beweisen. Man hat das Versagen der Feldgleichungen $R_{ik} = 0$ gegenüber der Elektrizität als ein Versagen der Riemannschen Geometrie *überhaupt* angesehen, obwohl diese Feldgleichungen sicher nicht die einzigen sind, die in Frage kommen können. Die suggestive Kraft der Gleichungen $R_{ik} = 0$, der Einsteinschen Gravitationsgleichungen, ist darin begründet, daß ihnen ein sehr einfaches Auswahlprinzip zugrunde liegt, das zu einer eindeutigen Bestimmung führt. Es sind die einzigen allgemein kovarianten Gleichungen zweiter Ordnung, die wir für die g_{ik} aufstellen können. Alle anderen Gleichungen sind höherer Ordnung, und wir besitzen kein Auswahlprinzip von ähnlicher Eindeutigkeit, um solche Gleichungen zu finden. Dennoch sind gute Gründe da, zu vermuten, daß wir über die Gleichungen $R_{ik} = 0$ hinausgehen müssen.

Dem Einsteinschen Krümmungstensor R_{ik} scheint zur Charakterisierung einer Riemannschen Geometrie eine fundamentale Rolle zuzukommen. An und für sich ist es bekanntlich der allgemeine Krümmungstensor $R_{\alpha\beta\gamma\delta}$, der eine Riemannsche Mannigfaltigkeit vollständig charakterisiert. Es liegt jedoch hier eine starke Überbestimmung vor. Der Riemannsche Krümmungstensor ist vierter Ordnung, der fundamentale Maßtensor nur zweiter Ordnung. Die Zahl der Bestimmungsstücke geht also weit über die Zahl der Unbekannten hinaus. Der Einsteinsche Krümmungstensor hingegen ist auch von zweiter Ordnung und auch symmetrisch, ganz wie der Maßtensor selbst, hat also gerade das richtige Maß der Bestimmtheit. Nun genügt tatsächlich dieser Tensor schon zur Charakterisierung einer Geometrie, wenn wir einige sehr natürliche zusätzliche Einschränkungen hinzufügen. Insbesondere, wenn wir *durchgängige Regularität* des Maßtensors voraussetzen und an der Grenze des Gebiets, z. B. im Unendlichfernen, natürliche Randbedingungen verlangen. Die Feldgleichungen $R_{ik} = 0$ charakterisieren bekanntlich eine gekrümmte, also nicht-euklidische Welt, aber nur, wenn wir Singularitäten zulassen. Singularitäten bedeuten aber dasselbe, als wenn an bestimmten Stellen die Gleichungen nicht erfüllt wären. Schließen wir Singularitäten aus, was gleichbedeutend damit ist, daß wir das Bestehen der Gleichungen $R_{ik} = 0$ *überall* im ganzen unbegrenzten Gebiet bis ins Unendliche verlangen, so bleibt tatsächlich nur die euklidische Geometrie als Lösung übrig, so daß wir in den Gleichungen $R_{ik} = 0$ auch eine natürliche diffe-

rentialgeometrische Charakterisierung der *euklidischen* Geometrie erblicken können, die gerade von der richtigen Bestimmtheit ist, nämlich den symmetrischen Tensor zweiter Ordnung g_{ik} durch den ebenfalls symmetrischen Tensor zweiter Ordnung R_{ik} charakterisiert.

Wollen wir von diesem Gesichtspunkt aus zu einer Verallgemeinerung der Geometrie auf differentialgeometrischer Grundlage kommen, so befinden wir uns mit den Gleichungen $R_{ik} = 0$ in einer ähnlichen Lage, wie wir ursprünglich mit den Gleichungen $g_{ik} = \text{const}$ gewesen sind. Wir haben die letzteren Gleichungen als für die euklidische Geometrie charakteristisch betrachtet und versuchten über sie hinauszukommen durch Aufstellung von Differentialgleichungen für die g_{ik}. Wir können aber ebensogut auch von den Gleichungen $R_{ik} = 0$ ausgehen, die ja auch die euklidische Geometrie, aber nunmehr invariant, charakterisieren, und wieder versuchen, über diese Geometrie durch Aussagen allgemeinerer Art hinauszukommen. Unserem differentialgeometrischen Programm entsprechend wird das wieder in Form von Differentialgesetzen erfolgen müssen. Freilich bedeutet das für die g_{ik} selbst Gleichungen höherer als zweiter Ordnung, z. B. vierter Ordnung, wenn wir, wie wir sehen werden, zu Gleichungen zweiter Ordnung für die R_{ik} gelangen. Es sind aber dennoch nur Gleichungen *zweiter* Ordnung, wenn wir uns auf den Standpunkt stellen, daß eine differentialgeometrische Charakterisierung einer nicht-euklidischen Geometrie auf den fundamentalen Tensor R_{ik} aufzubauen ist, der natürlich seinerseits schließlich zur Bestimmung des metrischen Tensors g_{ik} führt.

2. Das Hamiltonsche Prinzip mit eichinvariantem Wirkungsintegral. Man wird geneigt sein zu glauben, daß die Aufstellung solcher Gleichungen einer weitgehenden Willkür unterworfen ist. Tatsächlich können wir einige sehr plausible Auswahlprinzipe gelten lassen, die schließlich zu einer Eindeutigkeit führen, vergleichbar mit den Gleichungen $R_{ik} = 0$.

Wir verlangen vor allen Dingen das Bestehen eines Hamiltonschen Prinzips, also einer obersten Invarianten, aus der die Feldgleichungen durch Variation entstehen sollen. Das tensorielle System von Feldgleichungen wird dadurch auf das Aufsuchen einer einzigen Skalaren: der Hamiltonschen Funktion zurückgeführt.

Diese fundamentale Funktion wird nun irgendwie aus den R_{ik} aufzubauen sein, da wir ja Bestimmungsgleichungen für die R_{ik} erwarten. Wie aber soll dieser Aufbau geschehen? Auch darüber können wir eine ganz bestimmte Aussage machen.

Unsere oberste Invariante bleibt natürlich unberührt von jeder beliebigen Koordinatentransformation. Sie bleibt aber im allgemeinen *nicht*

unberührt von einer zwar trivialen Transformation, die aber außerhalb des Machtbereiches der gewöhnlichen Koordinatentransformationen fällt: einer Maßstabtransformation. Das Linienelement, der infinitesimale Abstand zweier Punkte, ist eine *dimensionierte* Größe. Die Zuordnung einer Maßzahl zu einer Länge hängt von der gewählten Längeneinheit ab, die ganz willkürlich ist. Während die Willkürlichkeit der Koordinaten durch die Invarianz eliminiert ist, kann die Willkür der Längeneinheit aus dem Linienelement nicht eliminiert werden. Wohl aber kann man die plausible Forderung aufstellen, daß man zur Ableitung der Feldgesetze eine Invariante verlangt, die außer der gewöhnlichen Invarianz noch eine Invarianz anderer Art besitzt, nämlich die Eigenschaft *maßstabunabhängig zu sein* („Eichinvarianz"). Es ist in der Tat nicht zu erwarten, daß ein Variationsproblem, also das Aufsuchen eines Minimums einer gegebenen Funktion, eine vernünftige Lösung haben soll, wenn man jener Funktion durch Wahl einer entsprechenden Längeneinheit jeden beliebigen Wert erteilen kann.

Wir verlangen also von unserer obersten Invarianten, daß sie eine *dimensionslose* Größe sei. Nun ist die zu variierende Funktion ein Integral über das ganze Gebiet:

$$I = \int H \, dv \tag{1}$$

mit der Hamiltonschen Funktion H und dem Volumenelement dv. Da das Volumenelement im vierdimensionalen Raum die Dimension cm^4 hat, muß also die Hamiltonsche Funktion die Dimension cm^{-4} haben. Nun hat der Krümmungstensor R_{ik} die Dimension cm^{-2}. Wir sehen also, daß die Hamiltonsche Funktion aus dem Krümmungstensor *quadratisch* aufgebaut sein muß.

Es gibt nur *zwei* Invarianten von der verlangten Beschaffenheit:

$$H_1 = R_{\alpha\beta} R^{\alpha\beta} \tag{2}$$

und

$$H_2 = R^2 \qquad (R = R^{\alpha}_{\alpha}). \tag{3}$$

Allerdings gibt es noch eine *dritte* Invariante von ähnlicher Struktur, aufgebaut aus dem allgemeinen Krümmungstensor vierter Ordnung in folgender Form:

$$H_3 = R_{\alpha\mu\beta\nu} R^{\alpha\mu\beta\nu}. \tag{4}$$

Diese Invariante würde, von den g_{ik} aus betrachtet, in ähnlicher Weise zu Gleichungen vierter Ordnung führen, man könnte dieselben aber nicht als Gleichungen zweiter Ordnung für die R_{ik} auffassen. Die fundamentale Rolle des Materietensors kommt in dieser Invarianten nicht zur Geltung.

Während bei den anderen beiden Invarianten H_1 und H_2 Gebiete des Raumes mit verschwindender Materie die Feldgleichungen immer befriedigen, auch wenn die Geometrie nicht-euklidisch ist, ist das bei dieser Invarianten nicht der Fall. Mit anderen Worten: ein reines Gravitationsfeld würde nicht möglich sein.

Wir werden in einem späteren Kapitel allgemein das Auftreten des Vektorpotentials als natürliche Bildung der Riemannschen Geometrie entwickeln. Voraussetzung dabei ist, daß die Hamiltonsche Funktion aus dem Materietensor aufgebaut sein soll, da die letzte Wurzel für das Auftreten des Vektorpotentials (also auch der Elektrizität) in dem Erhaltungssatz für Impuls und Energie, in der Divergenzgleichung zu suchen ist. Die Invariante (4) läßt sich nicht auf den Materietensor aufbauen und fällt darum aus dem allgemeinen Rahmen heraus. Wir dürfen sie also fortan weglassen und uns auf die beiden Invarianten (2) und (3) beschränken. Unsere Hamiltonsche Funktion wird offenbar als eine lineare Kombination der beiden möglichen Invarianten anzusetzen sein:

$$H = H_1 + CH_2, \tag{5}$$

wo C eine vorerst noch unbekannte rein numerische Konstante bedeutet.

3. Aufstellung der Feldgleichungen. Eine rein mechanische Ausführung der Variation unseres Wirkungsintegrals, indem wir alles in den g_{ik} ausdrücken und nach den entsprechenden partiellen Umformungen die Koeffizienten der δg_{ik} gleich Null setzen, führt nicht zu jener Einsicht in die innere Beschaffenheit der zu findenden Gleichungen, die notwendig ist, um aus ihnen weitere Schlüsse zu ziehen. Wir wollen darum einen indirekten Weg einschlagen, der bei weitem übersichtlicher und dem Wesen der Sache angepaßter erscheint.

Wir benutzen vorerst nicht die spezielle Form (5) der Hamiltonschen Funktion und stellen eine allgemeinere Betrachtung an. Wir setzen nur voraus, daß diese Funktion irgendwie aus den R_{ik} und g_{ik} aufgebaut sein soll. Wir betrachten nun bei der Variation die g_{ik} und die R_{ik} als *unabhängige* Variable, variieren also sowohl nach den g_{ik} wie nach den R_{ik}. Eine Größe von der Art R^{ik} muß dabei ersetzt werden durch $R_{\alpha\beta}\, g^{\alpha i}\, g^{\beta k}$. Bezeichnen wir die infinitesimale Änderung von g_{ik} mit $\varepsilon\gamma_{ik}$, die infinitesimale Änderung von R_{ik} mit $\varepsilon\varrho_{ik}$, wo ε ein infinitesimaler Faktor sei. Die Ausführung der Variation in der genannten Weise liefert uns einen Ausdruck von folgender Form:

$$\delta I = \varepsilon \int (w^{ik}\varrho_{ik} - v^{ik}\gamma_{ik})\, dv. \tag{6}$$

Nun ist in Wirklichkeit ϱ_{ik} nicht unabhängig von γ_{ik}, vielmehr durch einen bestimmten Differentialausdruck zweiter Ordnung aus den γ_{ik} abzuleiten. Wir wollen das so andeuten:

$$\varrho_{ik} = \tfrac{1}{2} D(\gamma_{ik}), \tag{7}$$

wobei wir setzen[1]):

$$D(\gamma_{ik}) = \Delta\gamma_{ik} - \left(\frac{\partial \chi_i}{\partial x_k} + \frac{\partial \chi_k}{\partial x_i}\right) + R^a_i \gamma_{ka} + R^a_k \gamma_{ia} - 2 R_{iak\beta} \gamma^{a\beta}. \tag{8}$$

Der Vektor χ_i hat dabei folgende Bedeutung:

$$\chi_i = \frac{\partial \gamma^a_i}{\partial x_a} - \frac{1}{2}\frac{\partial \gamma}{\partial x_i}. \tag{9}$$

Das Symbol „∂" soll durchweg die invariante Operation einer „kovarianten Differentiation" andeuten, also die gewöhnliche Differentiation, ergänzt durch die bekannten Klammerausdrücke.

Bei der Umformung durch partielle Integration tritt an Stelle des Differentialausdrucks $D(\gamma_{ik})$ der „adjungierte" Differentialausdruck $\bar{D}(\gamma_{ik})$. Es ist ein einziges Glied in der Gleichung, das nicht selbstadjungiert ist, nämlich das Glied: $\frac{\partial^2 \gamma}{\partial x_i \partial x_k}$. Der adjungierte Ausdruck lautet: $\frac{\partial^2 \gamma^{a\beta}}{\partial x_a \partial x_\beta} g_{ik}$. Wir können somit schreiben:

$$\bar{D}(\gamma_{ik}) = D(\gamma_{ik}) + \frac{\partial^2 \gamma^{a\beta}}{\partial x_a \partial x_\beta} g_{ik} - \frac{\partial^2 \gamma}{\partial x_i \partial x_k}. \tag{10}$$

Nach der allgemeinen Definition des adjungierten Differentialausdrucks besteht die Beziehung:

$$\int \left[u^{ik} D(\gamma_{ik}) - \gamma^{ik} \bar{D}(u_{ik}) \right] dv = \text{Randintegral}. \tag{11}$$

Diese Gleichung setzt uns in den Stand, das Glied mit ϱ_{ik} in Gleichung (6) umzuformen in ein Glied mit γ_{ik}. Nachdem das geschehen ist, haben wir nur noch die freien und unabhängigen Variationen γ_{ik} und wir können nunmehr den Koeffizienten von γ_{ik} zu Null machen. Das führt uns zu den gesuchten Feldgleichungen, die somit in folgender Form erscheinen:

$$\tfrac{1}{2} \bar{D}(u_{ik}) = v_{ik}. \tag{12}$$

Das ist eine Gleichung zweiter Ordnung in den R_{ik}, also insgesamt eine Gleichung vierter Ordnung für die g_{ik}.

Die Ausfüllung dieser Gleichung durch Berechnung der Größen u_{ik} und v_{ik} kann leicht geschehen durch Variation der zugrunde gelegten

[1]) Siehe die Arbeit des Verfassers, ZS. f. Phys. **31**, 112, 1925, Gleichung (16). Im folgenden zitiert als l. c.

Hamiltonschen Funktion nach den R_{ik} bzw. g_{ik}. Bei Benutzung der Hamiltonschen Funktion (2) z. B. erhalten wir:

$$u_{ik} = 2 R_{ik} \tag{13}$$

$$v_{ik} = 2[R_i^\alpha R_{k\alpha} - \tfrac{1}{4}(R_{\alpha\beta} R^{\alpha\beta}) g_{ik}]. \tag{14}$$

Der letztere Ausdruck erinnert an den Maxwellschen Spannungs-Energie-Tensor. Er ist in der Tat ebenso aufgebaut aus dem Krümmungstensor R_{ik}, wie jener aus der elektromagnetischen Feldstärke F_{ik}. Die Analogie wird noch größer, wenn wir, wie sich später zeigen wird, näherungsweise

$$R_{ik} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \Phi_i}{\partial x_k} + \frac{\partial \Phi_k}{\partial x_i}\right) \tag{15}$$

zu setzen haben, während die Feldstärke aus dem Vektorpotential bekanntlich als antisymmetrischer Tensor zu bilden ist:

$$F_{ik} = \frac{\partial \Phi_i}{\partial x_k} - \frac{\partial \Phi_k}{\partial x_i}. \tag{16}$$

Es tritt also hier die symmetrische Kombination an Stelle der antisymmetrischen.

Bei Benutzung der Hamiltonschen Funktion (3) haben wir:

$$u_{ik} = 2 R g_{ik}, \tag{17}$$

$$v_{ik} = 2 R (R_{ik} - \tfrac{1}{4} R g_{ik}). \tag{18}$$

Wir können also jetzt unmittelbar die Ausdrücke bilden, die einer linearen Kombination der beiden Hamiltonschen Funktionen entsprechen:

$$u_{ik} = 2(R_{ik} + C R g_{ik}) \tag{19}$$

$$v_{ik} = 2[R_i^\alpha R_{k\alpha} - \tfrac{1}{4}(R_{\alpha\beta} R^{\alpha\beta}) g_{ik}) + C R (R_{ik} - \tfrac{1}{4} R g_{ik})]. \tag{20}$$

Diese Ausdrücke in (12) eingeführt ergeben das System der gesuchten Feldgleichungen. Wir notieren noch folgende Merkwürdigkeit, die speziell eine Folge der Dimensionszahl 4 des Raum-Zeitkontinuums ist. Es verschwindet der Skalar $v = v_\alpha^\alpha$:

$$v = v_\alpha^\alpha = 0. \tag{21}$$

4. Integrierte Form der Feldgleichungen. Auftreten des freien Vektors Φ_i bei der Integration. Es gibt noch einen anderen Weg, die Feldgleichungen abzuleiten, nämlich unter Benutzung des von Einstein sogenannten „Machschen Prinzips". Die Idee des Machschen Prinzips ist, die Metrik zu bestimmen, wenn eine gewisse Materieverteilung gegeben ist. In dieser allgemeinen Formulierung ist das Machsche Prinzip keiner präzisen Definition fähig, da man den Materietensor nicht unabhängig vom Maßtensor

betrachten kann. Wohl aber ist eine eingeschränkte Formulierung des Machschen Prinzips möglich, die einen präzisen Sinn hat.

Es sei irgendein Riemannsches Feld als Grundfeld vorgegeben. Wir modifizieren dieses Feld, jedoch nur unendlich schwach, durch Hereinbringen von schwacher Materie. Die Aufgabe ist, die Deformation der Metrik zu bestimmen, wenn die Verteilung der Materie gegeben ist, die ins Feld hereingebracht wurde. Das Machsche Prinzip verlangt, daß diese Bestimmung eindeutig möglich sein soll.

Mathematisch ausgedrückt handelt es sich um folgendes Problem. Bei unendlich schwacher Verbiegung einer gegebenen Metrik besteht zwischen der Änderung des Fundamentaltensors und der Änderung des Krümmungstensors eine differentielle Beziehung. Sie wird durch die Gleichung (7) bzw. (8) wiedergegeben. Bei gegebener Deformation γ_{ik} kann man durch Differentiation ϱ_{ik} ausrechnen. Das Machsche Prinzip verlangt aber umgekehrt die Bestimmung von γ_{ik} aus den gegebenen ϱ_{ik}. Das heißt mit anderen Worten: die Integration der Differentialgleichung (7) bei gegebener rechten Seite, wenn wir die Gleichung so schreiben:

$$D(\gamma_{ik}) = 2\,\varrho_{ik}. \tag{7}$$

Nun besteht aber zwischen den γ_{ik} und den ϱ_{ik} keine eindeutige Beziehung, d. h. die Integration ist tatsächlich *nicht* eindeutig durchführbar. Es gibt nämlich eine Deformation des Maßtensors, die keine Materie erzeugt, weil sie auch keine wirkliche Verbiegung darstellt. Sie ist nur eine *scheinbare* Deformation, hervorgerufen durch bloße Koordinatentransformation. Offenbar ist eine solche scheinbare Verbiegung des Grundfeldes ohne Interesse und darf ausgeschlossen werden. Denn unser invariantes Wirkungsintegral wird ja durch Koordinatentransformationen nicht beeinflußt. Wir erreichen das am einfachsten, indem wir dem Vektor χ_i der Gleichung (8) eine bestimmte Normierung auferlegen, nämlich ihn als Null voraussetzen. Man kann das durch eine entsprechende infinitesimale Koordinatentransformation immer erreichen, vorausgesetzt nur, daß folgende Gleichung immer lösbar ist[1]):

$$\Delta\,\psi_i - R_i^a\,\psi_a = \chi_i. \tag{22}$$

Damit das bei beliebiger rechter Seite der Fall sein soll, müssen wir voraussetzen, daß die homogene Gleichung

$$\Delta\,\psi_i - R_i^a\,\psi_a = 0 \tag{23}$$

[1]) Siehe l. c. Gleichung (32).

keine von Null verschiedene Lösung, also keine „Eigenlösung" haben soll. Ist diese Bedingung erfüllt, so ist auch die Normierung $\chi_i = 0$ durchführbar und nun haben wir in der Tat eine eindeutige Beziehung zwischen Materie und durch sie erzeugte Deformation. Unsere Gleichung (8) geht nämlich dann in folgenden Differentialausdruck über:

$$E(\gamma_{ik}) = \Delta\gamma_{ik} + R^{\alpha}_{i}\gamma_{k\alpha} + R^{\alpha}_{k}\gamma_{i\alpha} - 2R_{i\alpha k\beta}\gamma^{\alpha\beta}. \tag{24}$$

Dieser Differentialausdruck ist nunmehr selbstadjungiert, und wir können auch voraussetzen, daß er eine eindeutige Integration zuläßt, daß also die homogene Gleichung keine von Null verschiedene Lösung besitzt. Immerhin ist auch das noch nicht vollständig der Fall. Es gibt eine Deformation der Metrik, die keine einfache Koordinatentransformation ist und dennoch keine Materie erzeugt. Es ist dies der Fall einer infinitesimalen *Maßstabänderung*, charakterisiert durch die Gleichung:

$$\gamma_{ik} = \lambda g_{ik}, \tag{25}$$

wo λ eine Konstante sei. In der Tat ist bei diesem Ansatz

$$E(\gamma_{ik}) = 0. \tag{26}$$

Der Sinn der Gleichung zeigt uns, daß wir auch in dieser Unbestimmtheit keinen Verstoß gegen das Machsche Prinzip zu erblicken haben. Da unser Wirkungsprinzip maßstabunabhängig ist, können wir auch diese Vieldeutigkeit außer acht lassen. Zu beachten ist jedoch, daß eine Eigenlösung immer eine *Einschränkung* für die *inhomogene* Gleichung mit sich bringt, nämlich die Forderung der Orthogonalität der rechten Seite auf die Eigenlösung (bei selbstadjungierten Gleichungen). Es darf also die Materieverteilung, charakterisiert durch ϱ_{ik}, nicht ganz willkürlich gegeben werden, sondern muß der Bedingung:

$$\int \varrho_{\alpha\beta} g^{\alpha\beta}\, dv = \int \varrho\, dv = 0 \tag{27}$$

unterworfen sein.

Eine weitere Einschränkung von fundamentaler Wichtigkeit bei der Vorschrift von ϱ_{ik} ist, daß in jedem Punkt des Gebietes die Erhaltung von Impuls und Energie, mathematisch ausgedrückt die „Divergenzbedingung", eingehalten werden muß. Die Formulierung der Divergenzgleichung für infinitesimale Verbiegungen lautet folgendermaßen[1]):

$$\frac{\partial \varrho^{\alpha}_{i}}{\partial x_{\alpha}} - \frac{1}{2}\frac{\partial \varrho}{\partial x_{i}} = \gamma^{\alpha\beta} P_{\alpha\beta i} \tag{28}$$

[1]) Siehe l. c. Gleichung (25). Wir setzen das normierte Koordinatensystem voraus und dürfen darum $\chi_i = 0$ setzen.

bei Einführung folgender Bezeichnung:

$$P_{\alpha\beta i} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial R_{\alpha i}}{\partial x_\beta} + \frac{\partial R_{\beta i}}{\partial x_\alpha} - \frac{\partial R_{\alpha\beta}}{\partial x_i}\right). \tag{29}$$

Was wir nun tun, ist, daß wir in der Variation des Wirkungsintegrals in der Form (6) nicht die γ_{ik}, sondern die ϱ_{ik} als die primären Größen betrachten, entsprechend dem genannten Machschen Prinzip. Nach den gemachten Einschränkungen, die durchaus erlaubt sind, da weder eine Koordinatentransformation, noch eine Maßstabänderung das Wirkungsintegral beeinflußt, besteht zwischen den γ_{ik} und den ϱ_{ik} eine ein-eindeutige Beziehung, insbesondere eine lineare Beziehung. Man kann sie ausdrücken durch die lineare Differentialgleichung:

$$\varrho_{ik} = \tfrac{1}{2} E(\gamma_{ik}), \tag{30}$$

man kann sie aber auch ausdrücken durch die *Integration* dieser Differentialgleichung, in der Form:

$$\gamma_{ik} = J(\varrho^l_{ik}), \tag{31}$$

wo $J(\varrho_{ik})$ einen linearen Integraloperator bedeutet. Beide Formen sind einander vollständig äquivalent, nur mit der Einschränkung, daß auf der rechten Seite von (31) noch das Glied λg_{ik} mit beliebigem konstanten λ hinzuzufügen wäre, was aber für uns nach dem oben Gesagten ohne Belang ist.

Wir dürfen in einem Variationsprinzip ohne jede Änderung des Resultats die unabhängigen Variablen — in unserem Falle die γ_{ik} — durch eine beliebige lineare Transformation derselben ersetzen. Es bedeutet also keine Änderung des Resultats, wenn wir die ϱ_{ik} als die primär gegebenen Größen betrachten und die γ_{ik} im Sinne der Gleichung (31) durch dieselben ausdrücken. Nur haben wir zu beachten, daß die ϱ_{ik} keine frei wählbaren Größen sind, sondern dem Erhaltungsgesetz (28) und dem integralen Erhaltungsgesetz (27) (die gesamte Änderung der Materie über das ganze Feld muß Null sein) unterworfen sind. Wir haben diese Gleichungen als *Nebenbedingungen* zu betrachten und in üblicher Weise nach der Methode des Lagrangeschen Multiplikators zu behandeln. Für die Gleichung (27) bedingt das eine Konstante λ als Multiplikator, für die Gleichung (28) aber eine vektorielle Funktion Φ^i, der wir aus Gründen späterer Vereinfachung den Faktor 2 hinzufügen wollen.

Infolge der Nebenbedingungen haben wir demnach unser Wirkungsintegral (6) folgendermaßen zu ergänzen:

$$\delta I = \varepsilon \int \Big[u^{ik} \varrho_{ik} + 2\Phi^i \left(\frac{\partial \varrho^a_i}{\partial x_a} - \frac{1}{2}\frac{\partial \varrho}{\partial x_i}\right) + \lambda \varrho - (v^{ik} + 2 P^{ika}\Phi_a)\gamma_{ik} \Big] d v. \tag{32}$$

In den Gliedern, die die Ableitung der ϱ_{ik} enthalten, nehmen wir eine partielle Integration vor, um die ϱ_{ik} selbst herauszustellen. Danach können wir unsere Variation in folgender Form schreiben:

$$\delta I = \varepsilon \int (U^{ik} \varrho_{ik} - V^{ik} \gamma_{ik})\, dv, \tag{33}$$

wo wir gesetzt haben:

$$U_{ik} = u_{ik} - \left(\frac{\partial \Phi_i}{\partial x_k} + \frac{\partial \Phi_k}{\partial x_i} - \frac{\partial \Phi^a}{\partial x_a} g_{ik}\right) + \lambda g_{ik}, \tag{34}$$

$$V_{ik} = v_{ik} + 2 P_{ika} \Phi^a. \tag{35}$$

Nunmehr haben wir es mit einer *freien* Variation in bezug auf die ϱ_{ik} zu tun, und indem wir die γ_{ik} auf Grund der Integraldarstellung (31) durch die ϱ_{ik} ersetzen und schließlich den resultierenden Koeffizienten verschwinden lassen, ergeben sich unsere Feldgleichungen in folgender Form:

$$U_{ik} = J(V_{ik}). \tag{36}$$[1])

Die Methode unserer Ableitung ist eine solche, daß die Aussage der Gleichung (36) nicht verschieden sein kann von der Aussage unserer ursprünglichen Gleichung (12), die wir auf direktem Wege erhalten haben. Denn beidesmal wurde der Extremalwert eines und desselben Integrals, nur auf verschiedenem Wege gesucht. Der Unterschied ist nur, daß die letztere Methode die Feldgleichungen in einer *neuen* Form, nämlich in der *integrierten* Form liefert. Man könnte diese integrierte Form offenbar auch durch Untersuchung der Feldgleichungen in ihrer ursprünglichen differentiellen Form (12) erhalten, was jedoch viel mühsamer wäre, als der bei weitem elegantere Weg über das Variationsprinzip.

Es ist sehr bemerkenswert, daß bei dieser Integration ein *freier Vektor* auftritt, der nicht weiter eingeschränkt zu sein scheint. Tatsächlich liegt die Sache so, daß unsere Feldgleichungen vorerst als Bestimmungsgleichungen für die R_{ik} aufzufassen sind. Zu den R_{ik} gehört aber eine Metrik nur, wenn die Divergenzbedingung erfüllt ist. Das gibt eine vektorielle Bestimmungsgleichung für den bis dahin freien Vektor Φ_i, die in jedem Punkt des Gebiets erfüllt sein muß, so daß das Problem gerade das richtige Maß von Bestimmtheit erhält. Die letzte Wurzel für das Auftreten der vektoriellen Funktion Φ_i (des „Vektorpotentials") in der Riemannschen Geometrie liegt also im Erhaltungsgesetz von Impuls und Energie.

---

[1]) In dieser Gleichung müßte eigentlich der Integraloperator J durch den *adjungierten* Operator $\overline{J}$ ersetzt werden. Da aber die zugehörige Differentialgleichung eine selbstadjungierte ist, fällt $\overline{J}$ mit J zusammen.

Die hier dargelegte Methode, das Hamiltonsche Prinzip so zu behandeln, daß man die g_{ik} als die primären Größen betrachtet, hatte Verfasser schon früher entdeckt und auf die Ableitung der Einsteinschen Gravitationsgleichungen in Anwendung gebracht[1]), ohne jedoch die wirkliche Bedeutung der Methode erkannt zu haben. Er sah das Wesentliche in einer Einschränkung der freien Variation der g_{ik} durch Ausschluß der reinen Koordinatentransformationen, da man dadurch eine vektorielle Nebenbedingung bekommt, die zur Einführung des Vektorpotentials Veranlassung gibt. Er glaubte auf diesem Wege zu einer *Erweiterung* der Feldgleichungen zu gelangen und hat nicht erkannt, daß die Bedeutung des benutzten Prinzips in einer *Integration* der Feldgleichungen besteht, nicht in einer Änderung derselben. Die bloßen Koordinatentransformationen erzeugen keine Variation der obersten Invarianten und sind damit belanglos. Ihr Ausschließen kann keine tatsächliche Änderung erzeugen.

In der Tat kann man das auch für den Fall der Einsteinschen Gravitationsgleichungen nachweisen, für die Verfasser das Prinzip seinerzeit in Anwendung gebracht hat. Man gelangt hier zu den Gleichungen[2]):

$$R_{ik} = \frac{\partial \Phi_i}{\partial x_k} + \frac{\partial \Phi_k}{\partial x_i}, \tag{37}$$

die scheinbar allgemeiner aussehen, als die üblichen Gleichungen $R_{ik} = 0$. Die Divergenzgleichung führt nun aber zu einer Bedingungsgleichung für den Vektor Φ_i, die ganz mit der Gleichung (23) zusammenfällt. Und wir mußten annehmen, daß diese Gleichung keine von Null verschiedene reguläre Lösung haben darf, um das Machsche Prinzip durchführen zu können, das der ganzen Methode zugrunde liegt. So kommen wir a posteriori doch wieder zu den Gleichungen $R_{ik} = 0$. Die Wirkung des Vektorpotentials bleibt in diesem Falle gewissermaßen latent, da hier die Bedingungsgleichung zu einem *Verschwinden* des bei der Integration auftretenden freien Vektors Φ_i führt.

In unserem Falle eines *quadratischen* Virkungsprinzips ist die Sache aber anders. Es treten hier zur gewöhnlichen Potentialgleichung quadratische Korrektionsgrößen hinzu, die im zentralen Gebiet stark anwachsen können und möglicherweise zu Eigenlösungen führen, die man als feldtheoretische Repräsentation des Elektrons bzw. Protons aufzufassen hat. Es sind gewisse mathematische Anhaltspunkte da, das Vorhandensein von Eigenlösungen für eine lineare Kombination der beiden Hamiltonschen

[1]) ZS. f. Phys. **32**, 163, 1925.
[2]) Siehe Gleichung (33) der eben zitierten Arbeit.

Funktionen H_1 und H_2 wirklich zu vermuten. Die wirkliche Entscheidung dieser Frage, die natürlich für die ganze Theorie grundlegend ist, kann nur von einer besonderen Untersuchung erwartet werden.

5. Die Kontinuitätsgleichung des Vektorpotentials. Die im vorangegangenen Kapitel behandelte allgemeine Integrationsmethode ist von dem speziell gewählten Wirkungsprinzip unabhängig, insofern nur so viel gewiß ist, daß die Hamiltonsche Funktion allein aus den R_{ik} und den g_{ik} gebildet ist. Wir können nun die allgemeinen Gleichungen unmittelbar für unsere speziell gewählte Hamiltonsche Funktion (5) in Anwendung bringen, indem wir nur in die allgemeinen Ausdrücke unser u_{ik} und v_{ik} im Sinne der Gleichungen (19) bzw. (20) einzuführen brauchen. Bevor wir die so zu gewinnenden Gleichungen allgemein hinschreiben, machen wir eine spezielle Anwendung, die zu einem interessanten und wichtigen Ergebnis führt.

Wir benutzen zuerst die Feldgleichungen in ihrer ursprünglichen, also nicht integrierten Form, d. h. die Gleichungen (12). Wir multiplizieren mit g^{ik} und summieren, das gibt eine *skalare* Gleichung. Dieselbe ist von besonders einfachem Bau. Die rechte Seite verschwindet nach (21). Die linke Seite reduziert sich, wie man sich leicht überzeugt, indem man auch von der Divergenzgleichung für den Materietensor Gebrauch macht, auf ein einziges Glied und wir erhalten:

$$\text{const.}\, \Delta R = 0, \tag{38}$$

Nun darf die Gleichung $\Delta \varphi = 0$ keine von $\varphi = \text{const}$ verschiedene Eigenlösung besitzen. Würde das der Fall sein, so würde das gegen das Machsche Prinzip verstoßen, es würde nämlich eine nicht-triviale Deformation: $\gamma_{ik} = \varphi g_{ik}$ existieren, die keine Materie erzeugt und die eindeutige Beziehung zwischen γ_{ik} und ϱ_{ik} stört. Eine solche Lösung dürfen wir also nicht zulassen, und die einzig mögliche Lösung der Gleichung (38) ist:

$$R = \text{const}. \tag{39}$$

Eine Gleichung, die durchgehend überall erfüllt sein muß und ein „intermediäres Integral" unserer Feldgleichungen darstellt.

Wir machen nun denselben Prozeß durch, aber mit der *integrierten* Form unserer Gleichungen, also mit Gleichung (36). Hier gilt nun:

$$V = V^a_a = 0, \tag{40}$$

und als Folge davon:

$$U = U^a_a = 0. \tag{41}$$

Setzen wir den Wert von U_{ik} ein entsprechend (34) und (19), so ergibt sich:

$$\text{const } R = -4\lambda - 2\frac{\partial \Phi^a}{\partial x_a}. \tag{42}$$

Diese Beziehung sagt *weniger* aus, als das, was wir vorher erhalten haben, infolge des letzten Gliedes, das in (39) fehlt. Diese eigentümliche Erscheinung hat folgenden Grund. Die Integration der Feldgleichungen nutzt nur die innere Beschaffenheit der Differentialgleichung (12) aus, nicht aber die spezielle Beschaffenheit von u_{ik} und v_{ik}, insbesondere auch nicht die Divergenzgleichung für R_{ik}. Zur Ableitung von (39) haben wir aber auch diese Eigenschaft des Krümmungstensors herangezogen. Daher kommt es, daß die Gleichung (39) eine speziellere Aussage enthält.

Nutzen wir nun die Erkenntnis der Gleichung (39) aus, so ergibt die Gleichung (42):

$$\frac{\partial \Phi^a}{\partial x_a} = \text{const.} \tag{43}$$

Diese Konstante kann offenbar nur Null sein, sonst würde ein Verschwinden des Vektorpotentials nirgends möglich sein. Wir haben also:

$$\frac{\partial \Phi^a}{\partial x_a} = 0, \tag{44}$$

und das ist nichts anderes, als die *Kontinuitätsgleichung* des Vektorpotentials, elektromagnetisch gedeutet das Erhaltungsgesetz der Ladung. Auch diese Gleichung können wir als ein „intermediäres Integral" unserer Feldgleichungen betrachten.

6. Sukzessive Integration der Feldgleichungen. Die integrierte Form (36) der Feldgleichungen können wir, wenn wir wollen, auch in eine rein differentielle Form umwandeln, indem wir den Integraloperator J durch den ihm konjugierten Differentialoperator E ersetzen, entsprechend den Gleichungen (30) und (31), die einander äquivalent sind. Die Feldgleichungen erscheinen dann in folgender Form:

$$\left.\begin{aligned} U_{ik} &= 2\,w_{ik}, \\ E\,(w_{ik}) &= V_{ik}. \end{aligned}\right| \tag{45}$$

Setzen wir die Werte für U_{ik} und V_{ik} ein und benutzen die im vorangegangenen Kapitel gefundenen intermediären Integrale (39) und (44), so erhalten wir das folgende System von Gleichungen:

$$R_{ik} + \lambda\, g_{ik} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \Phi_i}{\partial x_k} + \frac{\partial \Phi_k}{\partial x_i}\right) + w_{ik}, \tag{46a}$$

$$E\,(w_{ik}) = 2\left[R_i^a\, R_{ka} - \tfrac{1}{4}\,(R_{a\beta}\, R^{a\beta})\, g_{ik} + P_{ika}\,\Phi^a + \mu\,(R_{ik} + \lambda\, g_{ik})\right]. \tag{46b}$$

Das kosmologische Glied λg_{ik}[1]) stellt sich hier ganz von selbst bei der Integration der Gleichungen ein, ohne daß in die Feldgleichungen selbst etwas derartiges hineingesteckt wäre. Die überall konstante skalare Krümmung ist

$$R = -4\lambda. \tag{47}$$

Die Konstante μ, die in der zweiten Gleichung auftritt, hängt mit der Konstanten C folgendermaßen zusammen:

$$\mu = -4\lambda C. \tag{48}$$

Wegen der außerordentlichen Kleinheit der kosmologischen Konstanten λ ist wahrscheinlich auch diese Konstante als sehr klein anzusehen, obwohl das nicht der Fall sein muß, wenn C eine ungeheuer große Zahl wäre (übermäßiges Dominieren der Hamiltonschen Funktion H_2). Das würde jedoch zu sehr unwahrscheinlichen Konsequenzen führen, so daß wir an der Kleinheit von μ festhalten wollen[2]).

Das μ-Glied ist dann, ähnlich dem λ-Glied, nur als Korrektion zu betrachten und die wesentlichen Glieder zur Bestimmung von w_{ik} hängen von den R_{ik} in *quadratischer* Weise ab. Daraus folgt eine Methode, die Feldgleichungen durch sukzessive Approximation zu lösen. Wir setzen in erster Näherung:

$$R_{ik} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \Phi_i}{\partial x_k} + \frac{\partial \Phi_k}{\partial x_i}\right) \tag{49}$$

und gehen mit diesem Wert in (46b) ein. Nach Integration ergibt sich w_{ik} als Größe zweiter Ordnung. Nun korrigieren wir damit den Wert von R_{ik} und wiederholen das Verfahren, wodurch eine beliebige Genauigkeit zu erreichen ist. Die Ausgangsfunktion Φ darf dabei nicht beliebig angenommen werden, sonst würde es nicht möglich sein, die Divergenzgleichung für R_{ik} zu befriedigen. Andererseits können wir die Divergenzgleichung nicht bei *jedem* Schritt der Approximation erfüllen. Das würde für die erste Annäherung die Gleichung

$$\Delta \Phi_i = 0 \tag{50}$$

---

[1]) Das hier benutzte λ ist nicht identisch mit dem früheren λ, da wir das λg_{ik}-Glied der Gleichung (34) vereinigt haben mit dem $2CRg_{ik}$-Glied von w_{ik} [siehe Gleichung (19)].

[2]) Die Dualität der beiden Invarianten H_1 und H_2 korrespondiert der Dualität der beiden Grundphänomene: Elektrizität und Gravitation. Insofern nämlich, als die zweite Invariante für sich allein die reinen Gravitationsgleichungen liefert, erweitert um das kosmologische Glied, während die erste Invariante die Elektrizität enthält. Ein Dominieren der zweiten Invarianten würde heißen, daß die Gravitationskraft die elektrische Kraft überwiegt. In Wirklichkeit liegt die Sache bekanntlich sehr stark umgekehrt.

ergeben (mit Δ ist hier der gewöhnliche euklidische Laplacesche Operator gemeint), die keine von Null verschiedene Lösung hat. Es genügt aber, wenn die Divergenzgleichung für einen *bestimmten* Wert des Entwicklungsparameters erfüllt ist. Eine Eigenlösung hat die Eigentümlichkeit, daß sie keine benachbarten Lösungen hat, sie kann also tatsächlich nur für einen bestimmten Wert des Entwicklungsparameters gelten. Das ist auch vollständig im Einklang mit den bestimmten Werten der universellen Konstanten.

Zu beachten ist, daß inzwischen auch die Metrik immer mehr und mehr von der euklidischen abweicht. Man kann jedoch auch für die Metrik eine Methode der sukzessiven Approximation in Anwendung bringen, ausgehend vom euklidischen Grundfeld, wobei man sich vorerst gar nicht um die Erfüllung der Divergenzgleichung zu kümmern braucht. Die so gefundene Metrik gehört wirklich zum vorgegebenen Krümmungstensor, wenn a posteriori bei der *resultierenden* Metrik, also für einen *bestimmten* Wert des Entwicklungsparameters, die Divergenzgleichung erfüllt ist[1]).

Ob man auf diesem Wege wirklich zu einer Eigenlösung kommen kann, ist fraglich, aber auf alle Fälle gestattet die Methode der sukzessiven Approximation, die Beschaffenheit der Lösung in *größerer Entfernung* vom zentralen Gebiet zu überblicken.

7. Das Bewegungsgesetz des Elementarteilchens. Die Lorentzsche ponderomotorische Kraft. Wir haben in den vorangegangenen Kapiteln den Vektor Φ_i, der bei der Integration der Feldgleichungen auftrat, häufig als „Vektorpotential" bezeichnet. In der Tat hat er ganz die Eigenschaften des in der Theorie des elektromagnetischen Feldes gebrauchten Vektorpotentials, da er in erster Näherung der Potentialgleichung gehorcht und weiterhin seine Divergenz — dieses sogar streng und überall — verschwindet, entsprechend der Erhaltung der Elektrizität. Eine wirkliche Identifizierung ist aber, trotz der ähnlichen Eigenschaften, erst dann erlaubt, wenn wir auch die elektromagnetische Feldstärke deuten können. Das scheint auf Schwierigkeiten zu stoßen, da uns die antisymmetrische Kombination

$$F_{ik} = \frac{\partial \Phi_i}{\partial x_k} - \frac{\partial \Phi_k}{\partial x_i} \tag{51}$$

nirgends begegnet ist. Nun dokumentiert sich die Feldstärke unmittelbar nur in der dynamischen Wirkung auf das Elektron (oder Proton) in Form der Lorentzschen ponderomotorischen Kraft. Es müßte uns gelingen, ein Bewegungsgesetz abzuleiten, und dieses mit dem Lorentzschen Gesetz

[1]) Vgl. eine diesbezügliche Arbeit des Verfassers, ZS. f. Phys. **13**, 7, 1923.

zu vergleichen. Dann wäre der Anschluß an die Elektronentheorie gewonnen und die physikalische Bedeutung des Vektors Φ_i klargestellt.

Die Eigenlösungen unseres Problems sind uns noch weitgehend unbekannt. Wir supponieren nur, daß es solche Eigenlösungen gibt. Die Feldgleichungen liefern natürlich auch die Beeinflussung dieser Eigenlösungen, also die Bewegung des Teilchens. Eine besondere Dynamik hat keinen Platz in einer Feldtheorie, die mit Eigenlösungen operiert, Singularitäten also prinzipiell ausschließt. Die Feldgleichungen bestimmen eindeutig das ganze Geschehen.

Das Bewegungsgesetz unmittelbar aus den Feldgleichungen abzulesen ist aber zu schwierig, da wir den inneren Bau dieser Gleichungen nicht beherrschen. Andererseits beanspruchen wir ja auch keine detailierte Kenntnis darüber, wie sich die Störung durch ein äußeres Feld im einzelnen auf das Innenfeld auswirkt, wir möchten nur die Bewegung des Teilchens *als Ganzen* kennen und auch das nur unter besonders einfachen Bedingungen, insbesondere unter der Voraussetzung, daß das Außenfeld genügend schwach ist und nur eine *kleine* Störung erzeugt, so daß wir „quasistatisch" rechnen können, d. h. die Rückwirkung des Elektrons auf sich selbst vernachlässigen und das Eigenfeld des Elektrons im starken zentralen Gebiet als unverändert mitbewegt betrachten dürfen.

Solche allgemeinen Annahmen genügen, um ein Bewegungsgesetz abzuleiten, auch ohne eine wirkliche Lösung der Feldgleichungen. Wir wissen nämlich, daß die Feldgleichungen aus einem Variationsprinzip abgeleitet sind. Ebenso, wie wir die Integration der Feldgleichungen unmittelbar aus dem Hamiltonschen Prinzip gewonnen haben, ohne die Feldgleichungen selbst zu untersuchen, können wir auch die Ableitung eines Bewegungsgesetzes unmittelbar an das Hamiltonsche Prinzip anknüpfen. Wir führen das Elementarteilchen auf verschiedenen Wegen und suchen denjenigen Weg aus, bei dem das Wirkungsintegral zu einem Minimum gemacht wird. Wir benutzen also nur eine ganz *spezielle* Variation, nämlich die Weltlinie des als Ganzes betrachteten Elementarteilchens variierend, aber das Hamiltonsche Prinzip bleibt ja bei *jeder* Variation gültig.

Zu bemerken ist, daß von den beiden Summanden der Hamiltonschen Funktion: H_1 und H_2, aus denen sich H zusammenbaut, nur H_1 für unsere Zwecke von Bedeutung ist. Infolge des intermediären Integrals $R = \text{const}$ reduziert sich der zweite Teil auf eine Konstante und bleibt auch bei der Variation eine Konstante. Wir können ihn also ganz weglassen.

Das Wirkungsintegral setzt sich nun aus zwei Teilen zusammen. Einerseits die Wirkungsfunktion des Eigenfeldes selbst, ohne störendes Außen-

feld, andererseits die Wechselwirkung zwischen Innen- und Außenfeld. Das Eigenfeld erzeugt ein Wirkungsintegral, das bei quasistatischen Verhältnissen sicher in der Form:

$$m \int ds \tag{52}$$

zu schreiben ist, wo m eine Konstante ist, die „elektromagnetische Masse" des Teilchens, und ds das Linienelement der gesuchten Weltlinie bezeichnet. Die Variation dieses ersten Teils des Wirkungsintegrals liefert offenbar die Trägheitskraft: $m\ddot{x}_i$.

Wir kommen nun zur Berechnung der Wechselwirkung zwischen Innenfeld und störendem Außenfeld. Das Integral ist über den ganzen Raum erstreckt und so dürfen wir annehmen, daß der überwiegende Teil der Wechselwirkung im *Außenraum* stattfindet, *zwischen* den eigentlich wirkenden Teilchen, im „Äther", wie wir sagen können. Es hat natürlich vom Standpunkt der überall regulär bleibenden Eigenlösungen strenggenommen keinen Sinn, von einem Dualismus „Äther" und „Materie" zu reden. Tatsächlich können wir aber doch in entsprechender Interpretation recht wohl den Begriff des „Äthers" beibehalten. Darunter verstanden jene weit ausgedehnten Gebiete des Raumes, wo die zentralen Felder abgeklungen sind, die quadratischen Zusatzglieder keinen wesentlichen Einfluß mehr haben, die Metrik praktisch euklidisch ist, die erste lineare Approximation gilt und das Superpositionsprinzip in Kraft tritt. Die zentralen Felder, die ganz wesentlich durch eine Nicht-Superponierbarkeit charakterisiert sind, bezeichnen wir als „Materie". Dieses „materielle Feld" ist in seiner Ausdehnung dem Äther gegenüber sehr gering, und so werden wir von seinem Einfluß auf die Wechselwirkung absehen dürfen, um so mehr, als das Innenfeld hier das Außenfeld so stark überragt, daß eine wesentliche Wechselwirkung auch aus diesem Grunde nicht zu erwarten ist.

Wir wollen also nur die Rolle des Äthers für die Wechselwirkung berücksichtigen. Hier dürfen wir uns mit der ersten Approximation begnügen und nach (46a) setzen:

$$R_{ik} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \Phi_i}{\partial x_k} + \frac{\partial \Phi_k}{\partial x_i}\right), \tag{53}$$

da die Größe w_{ik} hier nur eine Korrektionsgröße zweiter Ordnung darstellt und außerdem die Metrik praktisch euklidisch wird. Das Potential Φ_i setzt sich aus einem inneren, vom Elektron herrührenden Anteil: $\Phi_i^{(1)}$ und einem äußeren Anteil: $\Phi_i^{(2)}$ zusammen. Das Wechselwirkungsintegral ist gegeben durch:

$$I_{12} = \frac{1}{2}\int \left(\frac{\partial \Phi_\alpha^{(1)}}{\partial x_\beta} + \frac{\partial \Phi_\beta^{(1)}}{\partial x_\alpha}\right)\left(\frac{\partial \Phi_\alpha^{(2)}}{\partial x_\beta} + \frac{\partial \Phi_\beta^{(2)}}{\partial x_\alpha}\right) d\,v. \tag{54}$$

Dieses Volumenintegral läßt sich infolge der Potentialgleichung und der Kontinuitätsgleichung für $\Phi_i^{(2)}$ unmittelbar in ein Oberflächenintegral, zu erstrecken über die Grenzfläche des Gebiets, umformen:

$$I_{12} = \int \left(\frac{\partial \Phi_\alpha^{(1)}}{\partial x_\beta} + \frac{\partial \Phi_\beta^{(1)}}{\partial x_\alpha} \right) \Phi_\alpha^{(2)} \nu_\beta \, dF. \tag{55}$$

Die Begrenzungsfläche F ist, vierdimensional betrachtet, ein das Elementarteilchen umgebender Schlauch, der so nahe an das Teilchen heranrückt, so nahe das Vernachlässigen der quadratischen Korrektionsgrößen, die die Struktur des Teilchens bedingen, noch gestattet ist. ν_i bedeutet die ins Innere des Teilchens weisende Normale, dF das Flächenelement.

Da der Durchmesser dieses Schlauches sehr gering ist, dürfen wir über den Querschnitt integrieren, indem wir $\Phi_\alpha^{(2)}$ längs dieses Gebietes konstant betrachten und vor das Integralzeichen heben. Dann erscheint unser Integral in folgender Form:

$$I_{12} = \int \Phi_\alpha^{(2)} \sigma_\alpha \, ds, \tag{56}$$

wobei σ_α ein für das Teilchen charakteristischer Vektor ist:

$$\sigma_\alpha = \int \frac{\partial \Phi_\alpha^{(1)}}{\partial x_\beta} \nu_\beta \, df. \tag{57}$$

Der zweite Teil unseres Integrals verschwindet wegen der Kontinuitätsbedingung.

Der Vektor σ_i fällt bei kugelsymmetrischer Feldverteilung des Elementarteilchens notwendigerweise in die Richtung der Vierergeschwindigkeit $\dot{x}_i$. Sein Betrag ist nichts anderes, als die *Ladung* des Teilchens: e, wie man sich leicht überzeugt, wenn man sich in ein Ruhsystem begibt:

$$e = \int \frac{\partial \bar{\Phi}_4^{(1)}}{\partial x_\alpha} \nu_\alpha \, df. \tag{58}$$

$\bar{\Phi}_4^{(1)}$ bedeutet hier das „skalare Potential" im Ruhesystem, df das gewöhnliche (dreidimensionale) Flächenelement.

Unser Wechselwirkungsintegral I_{12} reduziert sich also auf folgendes über die zu variierende Weltlinie des Elementarteilchens erstreckte Integral:

$$I_{12} = e \int \dot{x}_\alpha \Phi_\alpha^{(2)} \, ds. \tag{59}$$

Die Anwendung der Euler-Lagrangeschen Gleichung liefert folgenden Ausdruck als Beitrag der Wechselwirkung zur bewegenden Kraft:

$$e \left[\frac{d}{ds} \Phi_i^{(2)} - \frac{\partial \Phi_\alpha^{(2)}}{\partial x_i} \dot{x}_\alpha \right] = e \left(\frac{\partial \Phi_i^{(2)}}{\partial x_\alpha} - \frac{\partial \Phi_\alpha^{(2)}}{\partial x_i} \right) \dot{x}_\alpha. \tag{60}$$

Hier tritt nun in der Tat die *antisymmetrische* Kombination (51) auf und der ganze Ausdruck ist nichts anderes, als die *Lorentzsche ponderomotorische Kraft*. Das Bewegungsgesetz des Teilchens erscheint nunmehr in der Form:

$$m\ddot{x}_i + eF_{ia}^{(2)}\dot{x}_a = 0 \tag{61}$$

in voller Übereinstimmung mit dem Bewegungsgesetz der Elektronentheorie[1]). Wir sind also in der Tat berechtigt, den Vektor Φ_i im Gebiet der linearen Approximation mit dem gewöhnlichen Vektorpotential des elektromagnetischen Feldes zu identifizieren.

Zusammenfassung.

1. Es wird entdeckt, daß das Vektorpotential ein ganz natürliches Gebilde der Riemannschen Geometrie darstellt, indem jedesmal, wenn Feldgleichungen aus einem Wirkungsprinzip abgeleitet werden, dessen Hamiltonsche Funktion aus dem fundamentalen Einsteinschen Krümmungstensor R_{ik} und dem fundamentalen Maßtensor g_{ik} allein gebildet ist, bei der Integration der Feldgleichungen sich ganz von selbst ein freier Vektor einstellt, für den nachträglich eine Bedingungsgleichung von der Art der Potentialgleichung resultiert, als Folge der Erhaltungssätze von Impuls und Energie des Materietensors. Speziell im Falle der Einsteinschen Gravitationsgleichungen kann dieses Vektorpotential nicht in Aktion treten, da die Bedingungsgleichung hier ein Verschwinden des Vektorpotentials zur Folge hat.

2. Es wird ein in den R_{ik} *quadratischer* Ansatz als Hamiltonsche Funktion benutzt, der einfachste mögliche Ansatz, der einer sehr natürlichen Forderung genügt, nämlich, daß das Wirkungsintegral eichinvariant, d. h. von der gewählten Längeneinheit unabhängig sein soll. Es treten dann zur gewöhnlichen Potentialgleichung quadratische Korrektionsgrößen hinzu, die die Vermutung nahelegen, daß es überall regulär bleibende „Eigenlösungen" gibt, die es gestatten werden, das Problem der Elementarteilchen auf rein feldtheoretischer Grundlage zu lösen.

---

[1]) Diese Art der Ableitung der Lorentzschen Kraft aus einem Variationsprinzip ist Verfasser schon früher bekannt gewesen. Ein ganz ähnlicher Gedankengang ist aber bereits in einer noch älteren Publikation von K. Schwarzschild enthalten (Gött. Nach. 1903, S. 126). Schwarzschild benutzt als Hamiltonsche Funktion die antisymmetrische Kombination $\left(\frac{\partial \Phi_\alpha}{\partial x_\beta} - \frac{\partial \Phi_\beta}{\partial x_\alpha}\right)^2$. Wegen der Kontinuitätsbedingung wird gerade jenes Glied belanglos, in welchem der Vorzeichenwechsel auftritt, so daß das Resultat unverändert bleibt.

3. Aus den Feldgleichungen lassen sich streng zwei skalare intermediäre Integrale ableiten, die überall im ganzen Raume gelten. Einerseits $R = \text{const}$, andererseits $\frac{\partial \Phi^a}{\partial x_a} = 0$, die Kontinuitätsgleichung des Vektorpotentials.

4. Daß man die bei der Integration der Feldgleichungen auftretende und in erster Näherung der Potentialgleichung genügende vektorielle Funktion Φ_i in der Tat mit dem gewöhnlichen elektromagnetischen Vektorpotential identifizieren darf, sofern wir uns außerhalb des zentralen Gebiets der Elementarteilchen, im Gebiet der linearen Approximation und Superposition befinden, zeigt die Ableitung eines Bewegungsgesetzes für das Elementarteilchen, unter Voraussetzung des kugelsymmetrischen und quasistatischen Verhaltens desselben. Als bewegende Kraft ergibt sich gerade die Lorentzsche ponderomotorische Kraft der Elektronentheorie. Hier erst tritt der antisymmetrische Tensor der elektromagnetischen Feldstärke in Erscheinung, dem sonst keine selbständige Bedeutung zukommt.

Die große suggestive Kraft der hier entwickelten Theorie erblickt Verfasser darin, daß aus den allgemeinen Eigenschaften der Riemannschen Geometrie, unter Zugrundelegung eines durch eine sehr natürliche Forderung ausgezeichneten Wirkungsprinzips, ohne jeden besonderen Kunstgriff die Grundeigenschaften des elektromagnetischen Feldes zwanglos abgeleitet werden können.

Purdue University, Math. Dept., September 1931.

Das Verhalten von Atomen im magnetischen Drehfeld[1]).

Von **P. Güttinger** in Zürich.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Mai 1931.)

Es wird das Verhalten von frei drehbaren Atomen im zeitlich veränderlichen Magnetfeld untersucht. Insbesondere werden die infolge der Veränderung der Feldrichtung auftretenden Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den in einem konstanten Felde stationären Zuständen ermittelt. In einem mathematischen Anhang werden ferner explizite Ausdrücke für die irreduziblen Darstellungsmatrizen der Drehgruppe angegeben.

Einleitung. Die zwei wichtigsten Phänomene, die uns ein Bild über das Verhalten von Atomen im Magnetfeld geben, sind der Zeemaneffekt und der Stern-Gerlach-Versuch. Durch den letzteren wurde klar gezeigt, daß Atome ein magnetisches Moment besitzen können; für Silber fand man so *ein* Bohrsches Magneton, und da die Aufspaltung zweifach ist, schließt man auf $j = s = {}^1/_2$. Die Aufspaltung wird erreicht, indem ein (unpolarisierter) Atomstrahl durch ein inhomogenes Magnetfeld geschickt wird. Man kann nun einen der abgelenkten Strahlen b durch ein homogenes Feld von anderer Richtung als das ursprüngliche laufen lassen und die Verteilung der Atome in bezug auf die neuen stationären Zustände feststellen, indem man sie nochmals durch ein inhomogenes Magnetfeld schickt.

(Herr Prof. Stern hat uns freundlicherweise mitgeteilt, daß gegenwärtig ein solcher Versuch ausgeführt wird.)

Von besonderem Interesse ist der Fall, daß beim Übergang vom inhomogenen zum homogenen Magnetfeld die Richtung des Feldes stark wechselt. Bewegt man sich mit dem Atomstrahl, so wird der Effekt derselbe sein, wie wenn ein rotierendes Feld auf die Atome wirken würde. Im allgemeinen wird dadurch der eine Zustand wieder in $2j + 1$ solche aufgelöst[2]).

Nimmt man an, daß die Änderung der Feldstärke innerhalb einer Larmorperiode klein ist, so folgt schon aus der allgemeinen Theorie, daß bei den meisten Atomen die Komponente des Moments in der *jeweiligen* Feldrichtung stets denselben Wert beibehalten wird und der Bruchteil der Atome, die durch „Schüttelwirkung" in andere Zustände übergehen, von der Größenordnung

$$\nu^2/(o\,g)^2$$

[1]) Auszug aus einer Diplomarbeit, Techn. Hochschule Zürich.

[2]) Siehe auch W. Heisenberg, Die physikalischen Prinzipien der Quantentheorie, S. 45.

sein muß, wo ν die Drehfrequenz des Feldes, o die Larmorfrequenz und g den Landéschen g-Faktor bedeutet.

Der Zweck dieser Arbeit soll der sein, den genauen Wert der Übergangswahrscheinlichkeiten zu berechnen.

Die folgende Theorie ergibt für den Fall $j = 1/2$ eine Übergangswahrscheinlichkeit für $m = 1/2 \to m = -1/2$ von:

$$|C_{-1/2}|^2 = \frac{\nu^2}{(og)^2 + \nu^2} \sin^2\left(\pi t \sqrt{(og)^2 + \nu^2}\right).$$

Allgemeine Theorie. Im folgenden soll nun das Problem quantenmechanisch behandelt werden, und zwar zunächst für den Fall beliebiger Parameter, die gewöhnliche c-Zahlen sein sollen (z. B. äußere magnetische oder elektrische Felder).

Wir wollen ein Atom betrachten, dessen Hamiltonfunktion noch von gewissen Parametern a_i abhängt; dann lautet seine Schrödingergleichung für die stationären Lösungen:

$$\{H(p, q, a_i) - E_n(a_i)\}\, u_n = 0. \tag{1}$$

Wenn die a_i, von denen im folgenden immer nur eines betrachtet werden soll, zeitlich konstant sind, bekommt man ein orthogonales Funktionssystem:

$$\cdots, u_n(q, a), \cdots$$

Was uns hier weit mehr interessiert, ist der Fall, daß die Parameter gegebene Funktionen der Zeit sind. Dann lautet die Gleichung:

$$\left\{H(p, q, a[t]) - \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t}\right\}\psi = 0. \tag{2}$$

Man setzt als Lösung für ψ:

$$\psi = \sum_{(n)} C_n(t)\, u_n(q, a[t]). \tag{3}$$

Dann erhält man bei Berücksichtigung von (1):

$$\sum_{(n)} E_n \cdot C_n \cdot u_n = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t}\sum_{(n)} C_n u_n \tag{4}$$

oder ausgeschrieben:

$$\sum_{(n)}\left[u_n\left(\dot{C}_n - C_n \cdot \frac{2\pi i}{h}\cdot E_n\right) + C_n \cdot \dot{a} \cdot \frac{\partial u_n}{\partial a}\right] = 0. \tag{4'}$$

Durch Multiplikation mit u_m^* und Integration über den ganzen Konfigurationsraum (inklusive Spinvariable) wird aus (4'):

$$\left(\dot{C}_m - C_m \cdot \frac{2\pi i}{h}\, E_m\right) + \sum_{(n)} \dot{a} \cdot C_n \cdot \int u_m^* \frac{\partial u_n}{\partial a}\, dV = 0. \tag{4''}$$

Führt man eine hermitische Matrix $k_{m,n}$ ein, wo

$$k_{m,n} = \frac{h}{2\pi i} \int u_m^* \frac{\partial u_n}{\partial a} \, dV \tag{5}$$

bedeutet, so wird aus (1''):

$$\left(\frac{h}{2\pi i} \dot{C}_m - C_m \cdot E_m\right) + \sum_{(n)} \dot{a} \cdot k_{m,n} \cdot C_n = 0. \tag{6}$$

Aus (5) folgt, daß $k_{n,m} = k_{m,n}^*$ und daß ferner:

$$\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial u_n}{\partial a} = \sum_{(m)} u_m k_{m,n}. \tag{7}$$

Wenn nun die Eigenfunktionen u_n bekannt sind, lassen sich die $k_{m,n}$ laut (5) berechnen und in (6) einsetzen. Da aber die u_n im allgemeinen, besonders bei komplizierteren Atomen nicht bekannt sind, muß man einen anderen Weg zur Berechnung der $k_{m,n}$ einschlagen.

Dazu differenziere man Gleichung (1) nach einem der a:

$$\left[\left(\frac{\partial H}{\partial a}\right)_{p,q} - \frac{\partial E_n}{\partial a}\right] u_n + [H - E_n(a)] \frac{\partial u_n}{\partial a} = 0. \tag{8}$$

Nun ist aber

$$\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial u_n}{\partial a} = \sum_{(m)} u_m k_{m,n},$$

so daß sich folgendes ergibt:

$$\frac{h}{2\pi i} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial a}\right)_{p,q} - \frac{\partial E_n}{\partial a}\right] u_n + \sum_{(m)} (E_m - E_n) u_m \cdot k_{m,n} = 0. \tag{9}$$

Wir multiplizieren wieder mit u_m^* und integrieren über den Konfigurationsraum; so bekommen wir:

$$\frac{h}{2\pi i} \int u_m^* \left[\left(\frac{\partial H}{\partial a}\right)_{p,q} - \frac{\partial E_n}{\partial a}\right] u_n \cdot dV + k_{m,n} \cdot (E_m - E_n) = 0. \tag{10}$$

Im Falle $n = m$ folgt daraus:

$$\left[\left(\frac{\partial H}{\partial a}\right)_{p,q}\right]_{m,m} = \frac{\partial E_m}{\partial a} \tag{11}$$

und wenn $n \neq m$:

$$\frac{h}{2\pi i} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial a}\right)_{p,q}\right]_{m,n} = k_{m,n}(E_n - E_m), \tag{12}$$

oder in Matrixform geschrieben:

$$\frac{h}{2\pi i} \left(\frac{\partial H}{\partial a}\right) = kE - Ek = [k, E]. \tag{12'}$$

Setzt man nun (12) in (6) ein, so folgt:

$$\left(C_m - C_m \cdot \frac{2\pi i}{h} \cdot E_m\right) + \sum_{(n)}{}' \dot{a} \cdot \left(\frac{\partial H}{\partial a}\right)_{m,n} \cdot \frac{C_n}{(E_n - E_m)} = 0. \quad (13)$$

Der Akzent soll dabei sagen, daß $m = n$ auszuschließen ist. Ebenso soll im folgenden vorausgesetzt werden, daß keine Entartung stattfindet, d. h. daß *nie* ein $\nu_{n,m} = \frac{E_n - E_m}{h}$ Null werde.

Wenn wir also die Abhängigkeit der Hamiltonfunktion von a kennen, besteht unsere Aufgabe noch darin, das simultane Gleichungssystem (13) aufzulösen. Im allgemeinen wird man sehr schwer zu einer Lösung gelangen; im später zu behandelnden Fall eines magnetischen Drehfeldes läßt sich aber (13) sehr leicht integrieren.

Wir wollen nun aber zuerst noch zwei wichtige Grenzfälle diskutieren, wovon der eine auf das Adiabatenprinzip und der andere auf die Transformationsformel der Hamiltonfunktion führt.

Das Adiabatenprinzip[1]). Dieses in der Quantentheorie schon lange bekannte Prinzip besagt folgendes:

„Ändert man die äußeren Parameter eines Systems unendlich langsam, so bleibt es im selben stationären Zustand, in dem es zu Beginn der Änderung war."

Dieses Prinzip muß auch aus unserer Theorie folgen. Es ist dazu zweckmäßig, in (13) die Substitution:

$$a_n = f_m \cdot e^{\frac{2\pi i}{h} \int E_m \, dt} \quad (14)$$

auszuführen. Dann erhält man nämlich:

$$(E_n - E_m = h\,\nu_{n,m})$$

$$\dot{f}_m + \dot{\alpha} \sum_{(n)}{}' \left(\frac{\partial H}{\partial a}\right)_{m,n} \cdot \frac{f_n}{h\,\nu_{n,m}} e^{2\pi i \int \nu_{n,m} dt}. \quad (15)$$

Man kann nun, ohne die Allgemeinheit des Resultats zu beeinträchtigen, zur Einfachheit $\dot{a}$ als zeitlich konstant annehmen. Dann gilt stets

$$\Delta a = \dot{a} \cdot T,$$

wo Δa eine endliche Änderung des Parameters a ist. Bei adiabatischen Vorgängen hat man den Fall zu betrachten, wo bei *festem* Δa:

$$\lim \dot{a} \to 0 \text{ und } \lim T \to \lim \frac{\Delta a}{\dot{a}} \to \infty$$

strebt.

[1]) Siehe auch M. Born, ZS. f. Phys. **40**, 1926 und M. Born u. V. Fock, ebenda **51**, 1928.

Man integriere nun (15) über die Zeitdauer T:

$$\{f_m(T) - f_m(0)\} + \dot{a} \sum_{(n)}' \int_0^T \left(\frac{\partial H}{\partial a}\right)_{m,n} \frac{f_n}{h \cdot \nu_{n,m}} e^{2\pi i \int^t \nu_{n,m}\, dt'} \cdot dt = 0. \quad (15')$$

Um das rechts stehende Integral abzuschätzen, wollen wir partiell integrieren. Man erhält dann:

$$J = \int_0^T \left(\frac{\partial H}{\partial a}\right)_{m,n} \cdot \frac{f_n}{h \cdot \nu_{n,m}} e^{2\pi i \int \nu_{n,m}\, dt'}\, dt$$

$$= \left\{\left(\frac{\partial H}{\partial a}\right)_{m,n} \cdot \frac{f_n}{h \cdot \nu_{n,m}}\right\}_T \int_0^T e^{2\pi i \int \nu_{n,m}\, dt'}\, dt$$

$$- \int_{a_0}^{a} da \left[\frac{\partial}{\partial a}\left\{\left(\frac{\partial H}{\partial a}\right)_{m,n} \frac{f_n}{h \cdot \nu_{n,m}}\right\} \int_0^{t(a)} e^{2\pi i \int \nu_{n,m}\, dt'}\, dt\right].$$

Wir halten nun a und a_0 fest und gehen zum limes $T \to \infty$ über. Wegen des oszillatorischen Charakters des Integranden ist

$$F(T) = \int_0^T e^{2\pi i \int \nu_{n,m}\, dt'}\, dt$$

im Intervall $(0 - \infty)$ beschränkt. Um dies zu beweisen, wollen wir folgendermaßen vorgehen. Man setze:

$$\int^t \nu_{n,m}\, dt' = y; \quad dt = \frac{dy}{\nu_{n,m}}, \quad (16)$$

also wird unser Integral:

$$F(Y) = \int_0^Y e^{2\pi i y} \frac{dy}{\nu_{n,m}}. \quad (17)$$

Wir führen eine partielle Integration aus und bekommen dann:

$$F(Y) = \frac{1}{2\pi i} \cdot \frac{e^{2\pi i y}}{\nu_{n,m}} \Big|_0^Y + \frac{\dot{a}}{2\pi i} \int_0^Y e^{2\pi i y} \frac{\nu'_{n,m}}{\nu^3_{n,m}}\, dy. \quad (18)$$

Es soll nun vorausgesetzt werden, daß während des ganzen Vorganges die $\nu_{n,m}$ stetig und $\neq 0$ sein sollen. Da Y monoton mit T anwächst, kann der lim $T \to \infty$ durch lim $Y \to \infty$ ersetzt werden.

Das Integral auf der rechten Seite von (18) ist deshalb von der Größenordnung des Integrationsintervalls. Man kann somit behaupten, daß

$$|F(Y)| \sim O(\dot{a}\, Y) \sim O(\dot{a} \cdot T)$$

ist; weil aber $\dot{a} \cdot T$ die endliche Größe Δa bedeutet, muß $F(Y)$ im Intervall $0 \to \infty$ eine endliche Größe sein.

Bezeichnet man mit M das Maximum, das

$$|F(T)| = |\int_0^T e^{2\pi i \int \nu_{n,m}\, dt'}\, dt|$$

im Intervall $(0 - \infty)$ annehmen kann, so wird[1]):

$$|J| \leqq \left| \left\{ \left(\frac{\partial H}{\partial a}\right)_{m,n} \cdot \frac{f_n}{h \cdot \nu_{n,m}} \right\} \right| M + M \int_{G_0}^{a} \left| \frac{\partial}{\partial a} \left\{ \left(\frac{\partial H}{\partial a}\right)_{m,n} \frac{f_n}{h \cdot \nu_{n,m}} \right\} \right| da. \quad (19)$$

Da der rechtsseitige Ausdruck nur noch von a abhängt, welches wir ja festgehalten haben, so ist $|J|$ gleichzeitig mit M eine endliche Größe.

Demnach bekommt man aus (19) folgendes Resultat:

$$|f_m(T) - f_m(o)| \sim O(\dot{a}) \sim O\left(\frac{1}{T}\right), \quad (20)$$

d.h. von der Ordnung $\left(\frac{1}{T}\right)$; da aber $c_m = f_m e^{\frac{2\pi i}{h} \int \nu_{n,m}\, dt}$ war, folgt daraus:

$$|C_m(T)|^2 - |C_m(o)|^2 \sim O\left(\frac{1}{T}\right). \quad (21)$$

Dieser Ausdruck strebt mit wachsendem T gegen Null; d.h. bei adiabatischen Prozessen findet keine Schüttelwirkung statt[2]).

„Plötzliche" Änderung der Parameter. Der entgegengesetzte Fall zur unendlich langsamen ist derjenige der unendlich raschen oder der plötzlichen Änderung.

Wir hatten unter (4) erhalten:

$$\sum_{(m)} E_m C_m u_m = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} \sum_m C_m u_m. \quad (4)$$

---

[1]) Vgl. auch M. v. Laue, Ann. d. Phys. **76**, 1925.

[2]) Wenn $C_m(o) = 0$, so gilt sogar: $|C_m(T)|^2 \sim O\left(\frac{1}{T^2}\right)$. Handelt es sich um ein Drehfeld, so hat man für T den Ausdruck $o\, g/\nu$ zu setzen, woraus folgt, daß im Falle $\nu \ll o g$ die Schüttelwirkung von der Größenordnung $\nu^2/o^2 g^2$ sein muß.

Man integriere nun über die Zeitdauer der Änderung:

$$\int_0^t \sum_{(m)} E_m C_m u_m \, dt = \frac{h}{2\pi i} \sum_{(m)} C_m u_m \Big|_0^t .$$

Im vorliegenden Falle wird also $\lim t = 0$ (bei *endlicher* Änderung der Parameter a).

$\lim \int_0^t \Sigma E_m c_m u_m \, dt$ ist aber $= 0$, da der Integrand sicher beschränkt bleibt. Man erhält das Resultat:

$$\sum C_m u_m = \sum C_m (o) u_m (o) \tag{22}$$

oder:

$$C_m = \sum_{(n)} \{\int u_m^* (a) u_n (o) \, dV\} C_n (o) = \sum_{(n)} S_{m,n} C_n (o). \tag{22'}$$

Man sieht leicht, daß

$$((S_{m,n})) = \left(\left(\int u_m^* (a) u_n (o) \, dV\right)\right)$$

die Transformationsmatrix der Hamiltonfunktion ist.

Denn da

$$u_m^* (a) = \sum_r S_{m,r} \cdot u_r^* (o)$$

und

$$u_n (a) = \sum_s u_s (o) S_{s,n}^{-1}$$

ist, folgt aus:

$$\delta_{m,n} E_m (a) = \int u_m^* (a) \mathfrak{H} (a) u_n (a) \, dV$$
$$= \sum_{r,s} S_{m,r} \left[\int u_r^* (o) \mathfrak{H} (a) u_s (o) \, d\nu\right] S_{s,n}^{-1}$$

$$\mathfrak{E} (a) = \mathfrak{S} \mathfrak{H} \mathfrak{S}^{-1}, \tag{23}$$

wenn

$$H_{m,n} = \int u_m^* (o) \mathfrak{H} (a) u_n (o) \, dV \tag{24}$$

bedeutet. Man erhält also hier, wie zu erwarten war, die gewöhnliche Transformationsformel der Hamiltonfunktion.

Magnetisches Drehfeld.

Wellengleichung im mitrotierten System. Wir wollen annehmen, daß im Falle eines festen Magnetfeldes die Hamiltonfunktion bekannt und $= \mathfrak{H}$ sei. Dabei soll das Magnetfeld nicht allzu groß sein, so daß kein Paschen-Back-Effekt auftritt. Rotiert nun im Falle eines Drehfeldes das Koordinatensystem mit dem Feld um die ζ-Achse, so kommt ein Zusatzglied

hinzu, welches von der Korioliskraft herrührt. Diese greift nicht nur am Bahn-, sondern auch am Spinmoment an. Es ist also hier:

$$H' = H - \omega (l_y + \sigma_y). \tag{25}$$

Wenn man nun vom quadratischen Zeemaneffekt absieht, was ja bei nicht zu starken Feldern gerechtfertigt ist, besagt die Gleichung:

$$\{H - \omega (l_y + \sigma_y)\}\, \psi' = E'\, \psi' \tag{25'}$$

nichts anderes, als daß im mitrotierten System ein scheinbares Feld $\mathfrak{H}_v$ in der ζ-Richtung hinzukommt (Fig. 1), wobei

$$\mu_0 \cdot \mathfrak{H}_v = h \cdot \tilde{\nu} \tag{26}$$

gilt. Wenn Θ der Winkel ist, den $(\mathfrak{H} + \mathfrak{H}_v)$ mit der ξ-Achse einschließt, so folgt

$$\operatorname{tg} \Theta = \frac{\nu}{o\, g}. \tag{27}$$

In diesem System (ξ, η, ζ) hat man also stationäre Zustände. Die Zeitabhängigkeit der Eigenfunktionen ist gegeben durch den Faktor:

$$e^{\frac{2\pi i}{h} E'_{m'} \cdot t},$$

wo

$$E'_{m'} = E_0 + m' \cdot h \sqrt{(o\, g)^2 + \nu^2} \tag{28}$$

bedeutet.

$$(-j \leqq m' \leqq +j) \left(\text{Scheinbare Larmorfrequenz} = \sqrt{o^2 + \left(\frac{\nu}{g}\right)^2}\right). \tag{29}$$

Man kann sich nun fragen, wie groß im mitrotierten System (ξ, η, ζ) das Impulsmoment in der ζ-Richtung ist. Dieses bekommen wir offenbar,

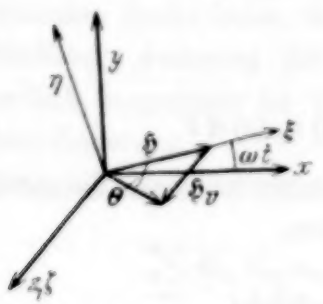


Fig. 1.

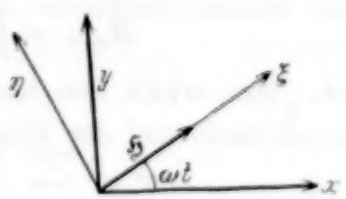


Fig. 2.

wenn wir auf die Matrix eine Drehoperation um den Winkel Θ ausüben, so daß im mitrotierten System

$$j'_\zeta = S\, j_\zeta\, S^{-1} \tag{30}$$

wird.

Geht man dann zum ruhenden Koordinatensystem über, so sieht man, daß hier bei Vernachlässigung diamagnetischer Effekte

$$j'_\zeta = j_z \tag{31}$$

wird.

Beschreibung im ruhenden System. Wir wollen nun unsere allgemeine Theorie anwenden auf den Spezialfall eines magnetischen Drehfeldes.

Man lasse nun das Magnetfeld ($|\mathfrak{H}| = \text{const}$) mit konstanter Winkelgeschwindigkeit ω rotieren:

$$\left.\begin{aligned} H_x &= H\cos\omega t \\ H_y &= H\sin\omega t \end{aligned}\right\}. \tag{32}$$

Wir brauchen den Ausdruck ($M\xi$ diagonal!):

$$\frac{\partial H}{\partial H_x}\dot{H}_x + \frac{\partial H}{\partial H_y}\dot{H}_y = \omega \cdot H \cdot M_\eta.$$

Ebenso ist:

$$E_m - E_{m-1} = h \cdot o \cdot g$$

(m = magnetische Quantenzahl). Setzt man diese Ausdrücke in (13) ein, so findet man in diesem Falle:

$$(E_m = E_0 + m \cdot o \cdot g \cdot h)$$

$$\dot{C}_m - C_m\left[2\pi i\, o \cdot m \cdot g + \frac{E_0}{h}\right] - \left\{\frac{\omega H}{o \cdot g \cdot h}\right\}\left[M_\eta{}^m{}_{m-1}\, C_{m-1} - M_\eta{}^m{}_{m+1}\, C_{m+1}\right] = 0. \tag{33}$$

Die Lösung von (33) ist nun allgemein:

$$C_m = \sum_{(m')} f_{m,m'} \cdot \varrho_{m'} \cdot e^{\frac{2\pi i}{h}(E_0 + o \cdot g \cdot h \cdot a_{m'})t} \tag{34}$$

($\varrho_{m'}$ von m unabhängige Integrationskonstante). Setzt man dies in (33) ein, so kommt ($\omega = 2\pi\nu$):

$$i m \cdot f_{m,m'} + \left\{\frac{\nu}{o\,g}\right\}\left[j_\eta{}^m{}_{m-1}\, f_{m-1,m'} - j_\eta{}^m{}_{m+1}\, f_{m+1,m'}\right] = i\, f_{m,m'} \cdot \sigma_{m'}. \tag{33'}$$

Es wird vorteilhaft sein, eine Größe $S_{m,m'}$ einzuführen, daß:

$$S_{m,m'} = f_{m,m'}\, e^{\frac{\pi i}{2}(m+m')}. \tag{35}$$

Dann wird aus (33'):

$$m S_{m,m'} + \left\{\frac{\nu}{o\,g}\right\}\left[j_\eta{}^m{}_{m-1}\, S_{m-1,m'} + j_\eta{}^m{}_{m+1} \cdot S_{m+1,m'}\right] = S_{m,m'} \cdot \sigma_{m'},$$

oder in Matrixform:

$$S\sigma = \left(j_\xi + \left\{\frac{\nu}{o\,g}\right\} j_\eta\right) S \qquad (j_\xi \text{ diagonal!}) \tag{36}$$

Man führe nun einen Hilfswinkel Θ ein, so daß:

$$\operatorname{tg}\Theta = \frac{\nu}{o\,g}. \tag{37}$$

Also wird:

$$S(\sigma\cos\Theta) = (j_\xi\cos\Theta + j_\eta\sin\Theta)\,S. \tag{38}$$

Es ist nun klar, daß $\sigma\cos\Theta = j_\xi$ ist. D. h. die Eigenwerte von σ sind:

$$\sigma_{m'} = m'\sqrt{1+\left(\frac{\nu}{o\,g}\right)^2} \quad (-j \leqq m' \leqq +j). \tag{39}$$

Die Transformation (36)

$$\underline{\underline{S^{-1}\,(j_\xi\cos\Theta + j_\eta\sin\Theta)\,S = j_\xi = \text{diagonal}}} \tag{40}$$

entspricht nun formal einer Drehung um den Winkel Θ. Wir können dieses Resultat physikalisch sehr leicht deuten, wenn wir unser Atom im mitgedrehten Koordinatensystem (ξ, η, ζ) beschreiben, wie dies im vorhergehenden Abschnitt geschah.

Berechnung für die Spezialfälle $j = {}^1/_2$ und $j = 1$. Hier sei nun das Ergebnis für die am häufigsten vorkommenden Impulsquantenzahlen $j = {}^1/_2, 1$ angeführt.

$\underline{\underline{j = {}^1/_2.}}$

$$f = \begin{pmatrix} -\cos\dfrac{\Theta}{2}, & \sin\dfrac{\Theta}{2} \\ \sin\dfrac{\Theta}{2}, & \cos\dfrac{\Theta}{2} \end{pmatrix} \tag{41}$$

$\underline{\underline{j = 1.}}$

$$f = \begin{pmatrix} \cos\dfrac{2\Theta}{2}, & -\dfrac{\sin\Theta}{\sqrt{2}}, & \sin\dfrac{2\Theta}{2} \\ -\dfrac{\sin\Theta}{\sqrt{2}}, & -\cos\Theta, & \dfrac{\sin\Theta}{\sqrt{2}} \\ \sin\dfrac{2\Theta}{2}, & \dfrac{\sin\Theta}{\sqrt{2}}, & -\cos\dfrac{2\Theta}{2} \end{pmatrix} \tag{42}$$

Wie man leicht nachrechnet, sind diese Matrizen wirklich unitar. Wir sind nun imstande, das eingangs erwähnte Experiment für $j = {}^1/_2$ numerisch zu verfolgen.

Zur Zeit $t = 0$ sei nur *ein* Zustand (hier $m = +{}^1/_2$) vorhanden. Im Drehfeld von der Frequenz ω wird nun auch der Zustand $m = -{}^1/_2$ auftreten.

Für $j = {}^1/_2$ wird also:

$$\psi = C_{-\,1/2}\, u_{-\,1/2} + C_{+\,1/2}\, u_{+\,1/2}$$

$$\left.\begin{aligned} C_{-\,1/2} &= \varrho_{-\,1/2}\left(-\cos\frac{\Theta}{2}\right) e^{-\pi i t\sqrt{(o g)^2+\nu^2}} + \varrho_{+\,1/2}\left(\sin\frac{\Theta}{2}\right) e^{\pi i t\sqrt{(o g)^2+\nu^2}} \\ C_{+\,1/2} &= \varrho_{-\,1/2}\left(\sin\frac{\Theta}{2}\right) e^{-\pi i t\sqrt{(o g)^2+\nu^2}} + \varrho_{+\,1/2}\left(\cos\frac{\Theta}{2}\right) e^{\pi i t\sqrt{(o g)^2+\nu^2}} \end{aligned}\right\}$$

Zur Zeit $t = 0$ hat man daher:

$$C_{-\,1/2} = -\cos\frac{\Theta}{2}\cdot\varrho_{-\,1/2} + \sin\frac{\Theta}{2}\,\varrho_{+\,1/2} = 0,$$

$$C_{+\,1/2} = \sin\frac{\Theta}{2}\;\varrho_{-\,1/2} + \cos\frac{\Theta}{2}\,\varrho_{+\,1/2} = 1.$$

Es ist deshalb:

$$\left.\begin{aligned} \varrho_{-\,1/2} &= \sin\frac{\Theta}{2}, \\ \varrho_{+\,1/2} &= \cos\frac{\Theta}{2}. \end{aligned}\right\}$$

Wir bekommen nun als wichtiges Endresultat ($\mathrm{tg} = \nu/o g$)

$$\left.\begin{aligned} |C_{-\,1/2}|^2 &= \frac{\nu^2}{\nu^2+(o g)^2}\sin^2(\pi t\sqrt{(o g)^2+\nu^2}), \\ |C_{+\,1/2}|^2 &= \left|\cos(\pi t\sqrt{(o g)^2+\nu^2}) + i\frac{o g}{\sqrt{\nu^2+(o g)^2}}\sin(\pi t\sqrt{(o g)^2+\nu^2})\right|^2. \end{aligned}\right\} \quad (43)$$

Für den praktisch realisierbaren Fall $\nu \ll o g$ findet man:

$$|C_{-\,1/2}|^2 = \frac{\nu^2}{(o g)^2}\sin^2(\pi\, o g\cdot t).$$

Bemerkenswert ist hier der Umstand, daß bei $j = {}^1/_2$ die *halbe* Larmorfrequenz eine Rolle spielt. Der im Sternschen Versuch zu erwartende Effekt ist also von der Größenordnung $\nu^2/(o g)^2$.

Für große ν erhält man hier[1]) ($j = {}^1/_2$)

$$\left.\begin{aligned} |C_{-\,1/2}|^2 &= \sin^2\frac{\alpha}{2}, \\ |C_{+\,1/2}|^2 &= \cos^2\frac{\alpha}{2}, \end{aligned}\right\} \quad (44)$$

[1]) Vgl. W. Pauli, ZS. f. Phys. **43**, 686. Dort hat man nur α durch Θ zu ersetzen.

wo α der Drehwinkel ist. Klappt man also um 180^0 um, so wird:

$$|C_{-1/2}|^2 = 1,$$
$$|C_{+1/2}|^2 = 0.$$

Mathematischer Anhang.

Explizite Ausdrücke für die irreduziblen Darstellungsmatrizen der Drehgruppe. Das mathematische Problem besteht nun darin, aus (40) $\boldsymbol{S}$ zu berechnen. Da wir wissen, daß $\boldsymbol{S}$ eine Gruppe bildet, können wir die irreduzible Darstellung der Drehoperatoren S benutzen, wie sie von Weyl[1]) angegeben worden ist.

Betrachtet man nämlich die Spinoren:

$$\left.\begin{aligned} \xi' &= \cos\frac{\Theta}{2}\xi + i\sin\frac{\Theta}{2}\eta, \\ \eta' &= i\sin\frac{\Theta}{2}\xi + \cos\frac{\Theta}{2}\cdot\eta, \end{aligned}\right\} \tag{45}$$

so transformieren sich die Größen

$$\Xi_{m'} \sim \frac{\xi^{j+m'}\eta^{j-m'}}{\sqrt{(j+m')!\,(j-m')!}}$$

gemäß den Gleichungen:

$$\Xi'_m = \sum_{(m')} S_{m,m'}\,\Xi_{m'}, \tag{46}$$

wobei $((S_{m,m'}))$ die gesuchte unitäre Transformationsmatrix ist.

Andererseits findet man (45):

$$\Xi'_m \sim \frac{\left(\cos\frac{\Theta}{2}\cdot\xi + i\sin\frac{\Theta}{2}\eta\right)^{j+m}\left(i\sin\frac{\Theta}{2}\cdot\xi + \cos\frac{\Theta}{2}\cdot\eta\right)^{j-m}}{\sqrt{(j+m)!\,(j-m)!}}.$$

Wenn wir in eine Binomialreihe entwickeln, folgt:

$$\Xi'_m \sim \frac{1}{\sqrt{(j-m)!\,(j+m)!}}$$
$$\times \sum_{p=0}^{j+m}\sum_{q=0}^{j-m}\left(\cos\frac{\Theta}{2}\xi\right)^p\left(i\sin\frac{\Theta}{2}\cdot\eta\right)^{j+m-p}\binom{j+m}{p}\left(i\sin\frac{\Theta}{2}\xi\right)^q\left(\cos\frac{\Theta}{2}\cdot\eta\right)^{j-m-q}\binom{j-m}{q}$$
$$= \frac{1}{\sqrt{(j+m)!\,(j-m)!}}\sum_p\sum_q \xi^{p+q}\cdot\eta^{2j-(p+q)}\left(\cos\frac{\Theta}{2}\right)^{j-m-q+p}\left(i\sin\frac{\Theta}{2}\right)^{j+m-p+q}\binom{j+m}{p}\binom{j-m}{q}.$$

[1]) H. Weyl, Gruppentheorie und Quantenmechanik.

Es ist nun vorteilhaft, neue Summationsbuchstaben so zu wählen, daß:

$$p - q = 2p - j - m'$$

und

$$p + q = j + m'.$$

Dann wird die Doppelsumme:

$$\Xi_m \sim \sum_{m'=-j}^{+j} \frac{\xi^{j+m'}\,\eta^{j-m'}}{\sqrt{(j-m)!\,(j+m)!}} \sum_{(p)} \left(\cos\frac{\Theta}{2}\right)^{2p-m-m'} \left(i\sin\frac{\Theta}{2}\right)^{2j+m+m'-2p} \binom{j+m}{p}\binom{j-m}{j+m'-p}.$$

Die gesuchten Matrixelemente sind nach (46):

$$S_{m,m'} = \sqrt{\frac{\binom{2j}{j-m}}{\binom{2j}{j-m'}}} \sum_{(p)} \left(\cos\frac{\Theta}{2}\right)^{2p-m-m'} \left(i\sin\frac{\Theta}{2}\right)^{2j+m+m'-2p} \binom{j+m}{p}\binom{j-m}{j+m'-p}. \quad (47)$$

Um diese Summe zu berechnen, betrachten wir die erzeugende Funktion:

$$\begin{aligned} F(x,y) &= (1+x)^{j+m}\,(1+xy)^{j-m} \\ &= \sum_{(p)}\sum_{(q)} x^{j+m-p}\binom{j+m}{p}\,(xy)^{j-m-q}\binom{j-m}{q} \\ &= \sum_{(p)}\sum_{(q)} x^{2j-(p+q)}\,y^{j-m-q}\binom{j+m}{p}\binom{j-m}{q}. \end{aligned} \quad (48)$$

Setzt man $q = j + m' - p$, so kommt:

$$F(x,y) = \sum_{m'=-j}^{+j} x^{j-m'} \sum_{(p)} y^{p-m-m'}\binom{j+m}{p}\binom{j-m}{j+m'-p}. \quad (49)$$

Der Exponent von x enthält nur noch m' und läuft von 0 bis $2j$.

Andererseits gilt für eine Funktion $F(x,y)$:

$$F(x,y) = \sum_{\varrho=0}^{\infty} x^{\varrho}\cdot\frac{F_x^{(\varrho)}(o,y)}{\varrho!}.$$

In unserem Falle ist nun $\varrho = j - m'$, und

$$F_x^{(\varrho)}(o,y) = (j-m')!\sum_{(p)} y^{p-m-m'}\binom{j+m}{p}\binom{j-m}{j+m-p}. \quad (50)$$

Wir können aber nach (47) die $S_{m,m'}$ folgendermaßen schreiben:

$$S_{m,m'} = \frac{\sqrt{\binom{2j}{j-m}}}{\sqrt{\binom{2j}{j-m'}}}\left(i\sin\frac{\Theta}{2}\right)^{2j}\left(i\operatorname{ctg}\frac{\Theta}{2}\right)^{m+m'}\sum_{(p)}\left(-\operatorname{ctg}^2\frac{\Theta}{2}\right)^{p-m-m'}\binom{j+m}{p}\binom{j-m}{j+m'-p}. \quad (47')$$

Vergleicht man die Summe über p mit Formel (50), so erhält man als Resultat:

$$S_{m,m'} = \frac{\sqrt{\binom{2j}{j-m}}}{\sqrt{\binom{2j}{j-m'}}}\,\frac{\left(i\sin\frac{\Theta}{2}\right)^{2j}\left(i\operatorname{ctg}\frac{\Theta}{2}\right)^{m+m'}}{(j-m')!}\cdot F_x^{(j-m')}\left(o,-\operatorname{ctg}^2\frac{\Theta}{2}\right), \quad (51)$$

wo

$$F_x^{(j-m')}\left(o, -\operatorname{ctg}^2\frac{\Theta}{2}\right) = \frac{\partial^{j-m'}}{\partial x^{j-m'}}\left[(1+x)^{j+m}\left(1-x\operatorname{ctg}^2\frac{\Theta}{2}\right)^{j-m}\right]_{x=0}$$

ist. Wir können aber diesen Ausdruck in geeigneter Weise umformen: Setzt man nämlich:

$$\left.\begin{aligned} \frac{u}{1-u} &= \operatorname{ctg}^2\frac{\Theta}{2} \\ u &= \cos^2\frac{\Theta}{2};\ 1-u = \sin^2\frac{\Theta}{2} \\ \left(1-x\operatorname{ctg}^2\frac{\Theta}{2}\right) &= \frac{1-u[1+x]}{1-u}, \end{aligned}\right\} \tag{52}$$

so wird unsere Ableitung:

$$F_x^{(j-m')}\left(o, -\operatorname{ctg}^2\frac{\Theta}{2}\right)$$

$$= (1-u)^{m-j}\,u^{-j-m}\,\frac{\partial^{j-m'}}{\partial x^{j-m'}}\{[(1+x)u]^{j+m}[1-(1+x)u]^{j-m}\}_{x=0}.$$

Dies ist nun nichts anderes als:

$$F_x^{(j-m')}\left(o, \frac{u}{u-1}\right) = (1-u)^{m-j}u^{-(m+m')}\frac{d^{j-m'}}{du^{j-m'}}\{u^{j+m}(1-u)^{j-m}\}. \tag{53}$$

In dieser Form läßt sich dieser Ausdruck in Zusammenhang bringen mit den Jakobischen oder hypergeometrischen Polynomen. Es ist nämlich das n-te Jakobische Polynom:

$$J_n(p,q;u) = u^{1-q}(1-u)^{q-p}\frac{d^{-u}}{du^u}[u^{q+n-1}(1-u)^{p+n-q}]. \tag{54}$$

Für unseren Fall muß gesetzt werden:

$$\left.\begin{aligned} n &= j-m', \\ p &= 2m'+1, \\ q &= m+m'+1. \end{aligned}\right\}$$

Da ist:

$$J_{j-m'}(2m'+1, m+m'+1; u)$$

$$= u^{-(m+m')}(1-u)^{m-m'}\frac{d^{j-m'}}{du^{j-m'}}[u^{j+m}(1-u)^{j-m}].$$

Vergleicht man dies mit (53), so bekommen wir:

$$F_x^{(j-m')}\left(o, -\operatorname{ctg}^2\frac{\Theta}{2}\right) = \left(\sin^2\frac{\Theta}{2}\right)^{m'-j} J_{j-m'}\left(2m'+1, m+m'+1; \cos^2\frac{\Theta}{2}\right) \tag{55}$$

und unser Matrixelement wird:

$$S_{m,m'} = \frac{\sqrt{\binom{2j}{j-m}}}{\sqrt{\binom{2j}{j-m'}}} e^{\frac{\pi i}{2}(m+m')} \left(\sin\frac{\Theta}{2}\right)^{m-m'} \left(\cos\frac{\Theta}{2}\right)^{m+m'} J_{j-m'}\left(2m'+1, m+m'+1; \cos^2\frac{\Theta}{2}\right). \quad (56)$$

Einige einfache Polynome seien hier angeführt[1]):

$$J_0(p,q;u) = 1,$$
$$J_1(p,q;u) = q - (p+1)u,$$
$$J_2(p,q;u) = q(q+1) - 2(q+1)(p+2)u + (p+2)(p+3)u^2.$$

Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, daß man zum selben Resultat gelangt, wenn man die Summe (47) direkt als abbrechende hypergeometrische Reihe darstellt. Dabei ist die zweite der folgenden Relationen zu benutzen:

$$F(\alpha,\beta,\gamma;x) = (1-x)^{\gamma-\alpha-\beta} F(\gamma-\beta,\gamma-\alpha,\gamma;x)$$
$$= (1-x)^{-\alpha} F\left(\alpha,\gamma-\beta,\gamma;\frac{x}{x-1}\right)$$
$$= (1-x)^{-\beta} F\left(\beta,\gamma-\alpha,\gamma;\frac{x}{x-1}\right)$$

und

$$J_n(p,q;x) = q(q+1)\ldots(q+n-1)\cdot F(p+u,-n,q;x).$$

Da in der Literatur die eben berechneten Formeln für $S_{m,m'}$ nirgends zu finden sind, ist es vielleicht nicht überflüssig, diese auch für den Fall von drei beliebigen Eulerschen Winkeln zu berechnen. Entsprechend zu (45) hat man hier:

$$\left.\begin{aligned} \xi' &= \cos\frac{\Theta}{2}\cdot e^{i\frac{\Phi+\psi}{2}}\cdot\xi + i\sin\frac{\Theta}{2}\cdot e^{i\frac{-\Phi+\psi}{2}}\cdot\eta, \\ \eta' &= i\sin\frac{\Theta}{2}\cdot e^{i\frac{\Phi-\psi}{2}}\cdot\xi + \cos\frac{\Theta}{2}\cdot e^{-i\frac{\Phi+\psi}{2}}\cdot\eta. \end{aligned}\right\} \quad (57)$$

Wenn man folgende Substitutionen ausführt:

$$\left.\begin{aligned} \bar{\xi} &= \xi\, e^{i\frac{\Phi}{2}} \quad ; \quad \bar{\eta} = \eta\cdot e^{-i\frac{\Phi}{2}}, \\ \bar{\xi}' &= \xi'\cdot e^{-i\frac{\psi}{2}} ; \quad \bar{\eta}' = \eta'\cdot e^{+i\frac{\psi}{2}}, \end{aligned}\right\} \quad (58)$$

[1]) Siehe Courant-Hilbert, Methoden der math. Phys., S. 75. Riemann-Weber, 1. Bd., 1. Aufl.; hier ist absichtlich der Faktor $\frac{1}{q(q+1)\ldots(q+n-1)}$ weggelassen, weil q auch o oder negativ werden kann.

so erhält man für (57):

$$\left.\begin{aligned} \bar{\xi}' &= \cos\frac{\Theta}{2}\,\bar{\xi} + i\sin\frac{\Theta}{2}\cdot\bar{\eta}, \\ \bar{\eta}' &= i\sin\frac{\Theta}{2}\,\bar{\xi} + \cos\frac{\Theta}{2}\cdot\bar{\eta}. \end{aligned}\right\} \tag{57'}$$

Hier ist also:

$$\Xi_{m'} \sim \frac{\xi^{j+m'}\,\eta^{j-m'}}{\sqrt{(j-m')!\,(j+m')!}} = \frac{(\bar{\xi}^{j+m'}\,\bar{\eta}^{j-m'})}{\sqrt{(j+m')!\,(j-m')!}}\,e^{-i\,m'\,\Phi},$$

$$\Xi'_{m} \sim \frac{\xi'^{j+m}\,\eta'^{j-m}}{\sqrt{(j-m)!\;(j+m)!}} = \frac{(\bar{\xi}'^{j+m}\,\bar{\eta}'^{j-m})}{\sqrt{(j-m)!\;(j+m)!}}\,e^{i\,m\,\psi}.$$

Die Transformationsformeln für die überstrichenen Größen $\bar{\xi}, \bar{\eta}$ sind genau dieselben wie früher für die nicht überstrichenen.

Da aber:

$$\Xi'_{m} = \sum_{(m')} S_{m,\,m'}\,\Xi_{m'}$$

ist, folgt:

$$\begin{aligned} \underline{\underline{S_{m,\,m'}}} &= \bar{S}_{m,\,m'}\,e^{i\,(m'\,\Phi + m\,\psi)} \\ &= \frac{\sqrt{\binom{2j}{j-m}}}{\sqrt{\binom{2j}{j-m'}}}\,e^{i\,(m'\,\Phi + m\,\psi) + \frac{i\,\pi}{2}(m+m')}\cdot\left(\sin\frac{\Theta}{2}\right)^{m'-m}\left(\cos\frac{\Theta}{2}\right)^{m+m'} \\ &\quad\times J_{j-m'}\left(2m'+1,\, m+m'+1;\, \cos^2\frac{\Theta}{2}\right). \end{aligned} \tag{59}$$

Die überstrichenen Größen beziehen sich auf den Fall, wo ψ und $\Phi = 0$ sind, der am Anfang dieses Abschnittes behandelt wurde.

Für die Anregung zu dieser interessanten Arbeit und für die vielen wertvollen Ratschläge bin ich Herrn Prof. W. Pauli sehr zu Dank verpflichtet.

Zürich, Phys. Inst. der Eidg. Techn. Hochschule Zürich, 29. April 1931.

(Untersuchungen zur Molekularstrahlmethode aus dem Institut für physikalische Chemie der Hamburgischen Universität Nr. 17.)

Über die Einstellung der Richtungsquantelung.

Von **T. E. Phipps**[1]) Urbana, zurzeit in Hamburg und **O. Stern** in Hamburg.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 9. September 1931.)

Es wird die Änderung der Richtungsquantelung („Umklappen" der Atome) bei Drehung des Feldes diskutiert; adiabatischer und nichtadiabatischer Fall; Einfluß von Zusammenstößen. Beschreibung einer Versuchsanordnung; vorläufige Ergebnisse.

I. Teil. Von O. Stern.

Seitdem der direkte Nachweis der Richtungsquantelung durch magnetische Aufspaltung eines Silberatomstrahles gelungen war, ist wiederholt folgender Versuch vorgeschlagen worden: Man sende, wie bei den ursprünglichen Versuchen, einen Strahl von Silberatomen (oder Alkaliatomen) durch ein inhomogenes Magnetfeld, so daß er in zwei Strahlen aufgespalten wird. Dann blende man den einen der beiden Strahlen ab, so daß in dem übrigbleibenden Strahl alle Atome dieselbe Achsenrichtung haben (bzw. dieselbe Komponente des magnetischen Momentes). Diesen Strahl schicke man durch ein zweites inhomogenes Magnetfeld, bei dem die magnetische Feldstärke eine andere Richtung hat als bei dem ersten Feld. Die Frage ist nun, wie sich in dem zweiten Feld die Richtungsquantelung einstellt. Nach Entwicklung der neuen Quantenmechanik ist dieses Problem mehrfach theoretisch behandelt worden [Darwin[2]), Landé[3])] mit dem Resultat, daß sich ein Teil der Atome parallel, ein Teil antiparallel zur neuen Feldrichtung einstellt, z. B. für den Fall eines rechten Winkels der beiden Feldrichtungen die eine Hälfte parallel, die andere Hälfte antiparallel.

Es schien mir jedoch seit jeher sicher, daß bei wirklicher Ausführung dieses Versuches nichts derartiges zu erwarten wäre, sondern alle Atome der Drehung des Feldes folgen würden, ohne „umzuklappen". Denn bei den erwähnten Rechnungen war stets stillschweigend die Voraussetzung gemacht worden, daß die Änderung der Feldrichtung streng nichtadiabatisch erfolgt. In Wirklichkeit ist aber unter den experimentell herstellbaren Bedingungen gerade das Gegenteil der Fall, die Drehung der Feldrichtung muß mit großer Näherung als durchaus adiabatischer Prozeß betrachtet werden,

[1]) Guggenheim-Fellow 1931.
[2]) C. G. Darwin, Proc. Roy. Soc. London (A) **117**, 258, 1928.
[3]) A. Landé, Naturwissensch. **17**, 634, 1929.

weil das Atom eine große Anzahl von Larmordrehungen ausführt, während es eine Strecke durchfliegt, auf der sich die Feldrichtung merklich ändert. Denn die Periode der Larmordrehungen ist $7 \cdot 10^{-7} \cdot 1/H$ sec, z. B. für 1000 Gauß $7 \cdot 10^{-10}$ sec, und während dieser Zeit legt ein Atom von 10^5 cm/sec Geschwindigkeit $7 \cdot 10^{-5}$ cm zurück, d. h. das Feld müßte innerhalb dieser kleinen Strecke seine Richtung merklich ändern, ein experimentell kaum realisierbarer Fall. Allerdings wächst diese Strecke mit $1/H$, ist also bei 1 Gauß $7 \cdot 10^{-2}$ cm. Doch ist es schwierig, mit so schwachen Feldern zu arbeiten, weil zur magnetischen Ablenkung der Atome sehr starke Felder erforderlich sind.

Es wird also nicht leicht sein, die experimentellen Bedingungen so zu wählen, daß überhaupt merkliche Abweichungen vom adiabatischen Fall eintreten. Am zweckmäßigsten wird wohl die Versuchsanordnung so einzurichten sein, daß man den Strahl zunächst durch ein starkes inhomogenes Feld schickt, in dem er aufgespalten wird; sodann den einen der beiden Strahlen in einen Raum mit schwachem Feld, in dem dann die Drehung des Feldes erfolgt, und schließlich wieder in ein starkes inhomogenes Feld, um zu sehen, wie viele Atome „umgeklappt" sind. Falls man das schwache Feld gerade um 2π dreht, so haben die beiden starken Felder, die der Strahl vorher und nachher durchlaufen muß, dieselbe Richtung, können also bequem vom selben Elektromagneten erzeugt werden. Nach der obigen Abschätzung muß die Drehung des schwachen Feldes bei 1 Gauß Feldstärke auf einer Strecke von weniger als 1 mm erfolgen, wenn man eine merkliche Anzahl umgeklappter Atome erwarten will.

Um die Erfolgsaussichten dieses ziemlich schwierigen Versuches beurteilen zu können, schien es wichtig, diese rohe Abschätzung durch eine quantitative Berechnung zu ersetzen. Dies wurde erst durch die neue Quantenmechanik ermöglicht. Herr Heisenberg hat mir (September 1930) zunächst ausgerechnet, daß der Bruchteil z der umgeklappten Atome proportional $\left(\frac{T_l}{T_f}\right)^2$ ist (Näherung für $z \ll 1$), wobei T_l die Dauer einer Larmorperiode und T_f die Zeit ist, in der die Feldrichtung um 2π gedreht wird. Herr Pauli hat dann auf meine Bitte Herrn Güttinger veranlaßt, die genaue Berechnung durchzuführen (vgl. dieses Heft, S. 169). Güttingers Formel lautet in unserer Schreibweise

$$\frac{\left(\frac{1}{T_f}\right)^2}{\left(\frac{g}{T_l}\right)^2 + \left(\frac{1}{T_f}\right)^2} \sin^2\left(\pi t \sqrt{\left(\frac{g}{T_l}\right)^2 + \left(\frac{1}{T_f}\right)^2}\right).$$

wobei g der Landésche g-Faktor und t die Zeit der Einwirkung des Drehfeldes ist. In unserem Falle variiert t infolge der verschiedenen Geschwindigkeiten der Gasmoleküle stark, so daß wir $\sin^2$ durch seinen Mittelwert $^1/_2$ ersetzen können. Ferner ist $g = 2$. Für $T_l \ll T_f$ ergibt sich also $z = \frac{1}{8}\left(\frac{T_l}{T_f}\right)^2$. Für das obige Beispiel $T_l = 7 \cdot 10^{-7}$, $T_f = 10^{-6}$ sec würden sich etwa 6% umgeklappte Atome ergeben.

Professor Phipps aus Urbana hat im hiesigen Institut eine derartige Versuchsanordnung aufgebaut, die im zweiten Teil der Arbeit näher beschrieben ist. Leider mußte Herr Phipps vor Beendigung der Versuche nach Amerika zurück, ohne daß es gelungen war, den obigen Effekt zu verifizieren. Nur in einem Versuch ergab sich einwandfrei ein beträchtlicher Bruchteil umgeklappter Atome. Ich glaube jedoch, daß in diesem Falle das Umklappen der Atome nicht durch den obigen Mechanismus veranlaßt wurde, sondern die Wirkung schlechten Vakuums war, dessen Vorhandensein bei diesem Versuch wahrscheinlich war (s. II. Teil). Es ist nämlich zu erwarten, daß bereits ein sehr kleiner Gasdruck, der die Strahlbildung noch nicht merklich stört, schon einen beträchtlichen Teil der Atome zum Umklappen bringen sollte. Denn die dazu erforderliche Energie der Störung wird von der Größenordnung $\mu H = 10^{-20} H$ erg (μ Bohrsches Magneton) sein, z. B. 10^{-19} erg für $H = 10$ Gauß. Diese Energie ist sehr klein gegenüber der kinetischen Energie des Strahlatoms, die ja von der Größenordnung 10^{-13} erg ist. Andererseits ist der Ablenkungswinkel bei einem Zusammenstoß von der Größenordnung: Störenergie/kinetische Energie, gleich 10^{-6} in unserem Beispiel. Allerdings handelt es sich um zwei verschiedene Arten von Störung, so daß die Gleichsetzung der beiden „Störenergien" höchstens größenordnungsmäßig richtig sein kann; doch müßten sie sich mindestens um den Faktor 10^4 unterscheiden, um unsere Überlegungen hinfällig zu machen. Man wird also annehmen können, daß das Atom bei einem Zusammenstoß, der es zum Umklappen bringt, in den meisten Fällen nur unmerkbar wenig aus seiner geradlinigen Bahn abgelenkt wird. Selbst bei Feldern von 1000 Gauß wäre dieser Ablenkungswinkel erst 10^{-4}. Auch stellen solche Zusammenstöße geradezu den Idealfall einer nichtdiabatischen Beeinflussung dar; selbst wenn man die Strecke, auf der sich das Störfeld merklich ändert, gleich 10^{-6} cm setzt, wird sie bei einer Geschwindigkeit von 10^5 cm/sec in 10^{-11} sec durchlaufen, eine Zeit, die selbst bei 1000 Gauß nur $^1/_{70}$ Larmorperiode ist.

Dieser Effekt sollte umgekehrt eine bequeme Methode zur Untersuchung der Störfelder ergeben, indem man die Zahl der umgeklappten Atome als

Funktion von Gasdruck p und Feldstärke H mißt. Die Abhängigkeit vom Gasdruck wird linear sein, wenigstens solange der Druck so gering ist, daß nur ein kleiner Bruchteil z der Atome umgeklappt wird. Um die Abhängigkeit von z von der Feldstärke ganz roh abzuschätzen, machen wir folgende vereinfachenden Annahmen. Bezeichnen wir mit σ den Abstand des Strahlatoms von dem störenden Molekül, so möge stets Umklappen erfolgen, wenn $\sigma < \sigma_0$, sonst nicht. Wir nehmen ferner an, daß im Abstand σ_0 die Störungsenergie $\varphi = \mu H$ ist, und weiter, daß φ einfach mit irgendeiner Potenz des Abstandes abnimmt, d. h. $\varphi = C/\sigma^m$, also $\mu H = C/\sigma_0^m$. Durch diese Gleichung ist σ_0 als Funktion von H bestimmt zu $\sigma_0 = (C/\mu H)^{1/m}$. Ist $n = p/kT$ die Zahl der störenden Moleküle in Kubikzentimeter, so ist die Zahl der umklappenden Zusammenstöße, die ein Strahlatom auf 1 cm Weg erleidet,

$$z = n\,\pi\sigma_0^2 = \frac{\pi C^{2/m}}{kT\,\mu^{2/m}}\,\frac{p}{H^{2/m}} = \text{const}\,\frac{p}{H^{2/m}}.$$

Die Versuche sollen mit verschiedenen Gasen durchgeführt werden; ihre Ergebnisse werden zeigen, ob die hier benutzte Idealisierung des Problems brauchbar ist und ob es sich lohnt, die rohe Abschätzung durch eine genauere Theorie zu ersetzen[1]).

Die Methode sollte experimentell nicht schwierig durchzuführen sein, denn sie erfordert zwar im wesentlichen dieselbe Anordnung wie das erste Problem, doch braucht in dem Raum, in dem die Atome umklappen sollen, das Feld nicht so schwach zu sein, was die Abschirmungsschwierigkeiten (s. II. Teil) beträchtlich vermindert; auch fällt das Drehen des Feldes weg. Die Versuche sollen deshalb zunächst in dieser Richtung fortgeführt werden. Das bedeutend schwierigere ursprüngliche Problem soll natürlich auch weiter verfolgt werden, was aber voraussichtlich noch längere Zeit in Anspruch nehmen wird. Infolge der Abreise von Prof. Phipps schien es zweckmäßig, den jetzigen Stand der Sache zu veröffentlichen.

II. Teil. Von T. E. Phipps.

Fig. 1 zeigt schematisch die Versuchsanordnung,. Ein Molekularstrahl von Na (Atome und etwas Moleküle) wird durch den Ofenspalt (*Ofsp*) und Abbildespalt (*Abbsp*) erzeugt. Der Strahl geht zunächst durch das starke inhomogene Magnetfeld I und wird in drei Strahlen aufgespalten,

[1]) Das optische Analogen zu diesen Versuchen wäre, mit einer Zeemankomponente Resonanzfluoreszenz anzuregen und durch Gasdruck das Auftreten der anderen Komponente(n) zu erzeugen (vgl. ähnliche Versuche mit Feinstrukturkomponenten).

deren mittlerer den nicht magnetischen Molekülen entspricht. Mit Hilfe des von außen verschiebbaren Selektorspalts (*Ssp*) am Ende von Feld I wird ein Teil des nach der einen Seite abgelenkten Atomstrahles ausgeblendet. Das zweite inhomogene Magnetfeld II stimmt mit dem ersten bezüglich Bauart und Richtung überein. Beide Felder werden durch denselben großen Elektromagneten (von Hartmann und Braun) erzeugt, zwischen dessen Polen der ganze Apparat eingebaut ist. In dem Raum zwischen den beiden starken Feldern I und II befindet sich zur Erzeugung des Raumes schwacher Feldstärke ein magnetischer Schutz *MS*, der aus drei konzentrischen eisernen Hohlkugeln besteht. Vorversuche in einem

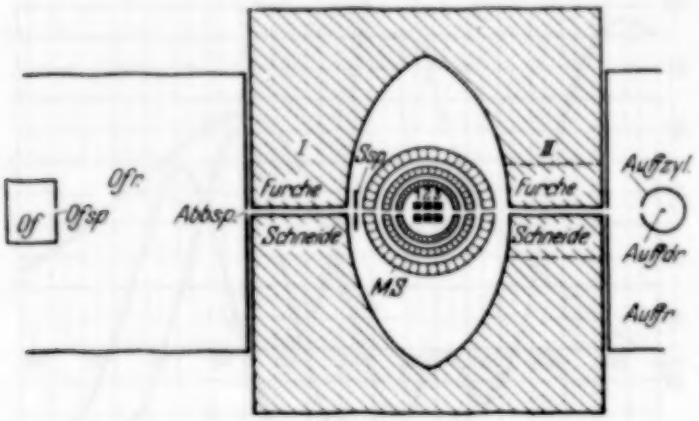


Fig. 1. *Of* Ofen; *Ofsp* Ofenspalt; *Ofr* Ofenraum; I., II. Erstes, zweites Magnetfeld; *Ssp* Selektorspalt; *MS* Magnetischer Schutz; 1, 2, 3 Kleine Magnete; *Auffzyl* Auffängerzylinder; *Auffdr* Auffängerdraht; *Auffr* Auffängerraum.

starken Feld mit einem magnetischen Schutz, bestehend aus drei konzentrischen Zylindern, hatten ergeben, daß das Feld im Innern des Schutzes auf etwa den tausendsten Teil herabgedrückt wurde. Wir erwarten demnach im Innern des Kugelpanzers *MS* ein Feld von höchstens 1 Gauß, was allerdings nicht durch Messungen kontrolliert wurde. Der Kugelpanzer war an den Polschuhen des Feldes II befestigt und konnte zusammen mit diesen entfernt werden.

Innerhalb des Kugelpanzers befanden sich die drei kleinen Elektromagnete 1, 2, 3. Die Richtungen der von ihnen erzeugten magnetischen Felder standen sämtlich senkrecht zum Molekularstrahl und waren gegeneinander um je 120° verdreht (was die schematische Zeichnung nicht erkennen läßt). Vorversuche mit einer kleinen Magnetnadel (ein kurzes Stückchen Eisendraht von 15 μ Dicke, das an einem Quarzfaden angekittet war) hatten gezeigt, daß diese Anordnung tatsächlich eine Drehung des schwachen Feldes (jedesmal um 120°) auf einer Strecke von der Größen-

ordnung 1 mm ergibt. Nach Durchlaufen des Feldes II tritt der Strahl in den Auffängerraum, wo er nach der Langmuir-Taylor-Methode ausgemessen wird.

Fig. 2, Kurve *A*, zeigt das Ergebnis eines Versuches, bei dem Selektorspalt, Kugelpanzer und Feld II herausgenommen waren, der Strahl also nur durch Feld I ging. Das kleine Maximum in der Mitte rührt von den Molekülen her und fällt zusammen mit der Lage des unabgelenkten Strahles (für Feld I = 0). Sodann wurde der Selektorspalt eingesetzt; Kurve *B* und *C* zeigen die Ergebnisse für zwei verschiedene Lagen des Selektorspaltes. Wie man sieht, enthält der Strahl in beiden Fällen nur Atome

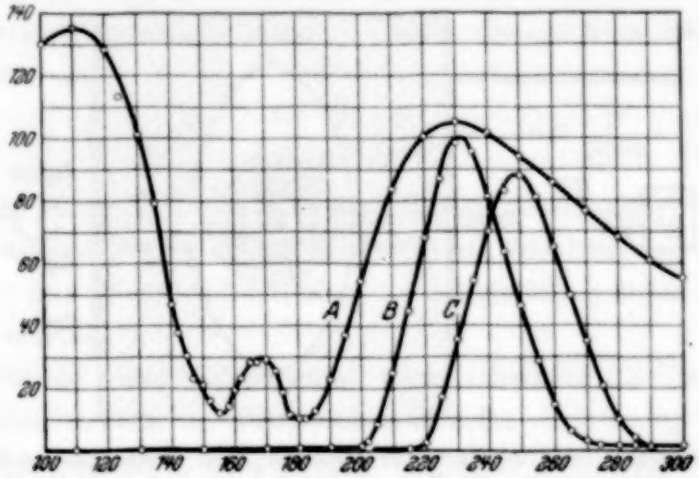


Fig. 2. Kurve *A*: Strahl durch Feld I, ohne Selektorspalt und Feld II. Kurve *B* und *C*: Strahl durch Feld I und Selektorspalt (zwei verschiedene Lagen), ohne Feld II.

einer Orientierung. Sodann wurde Feld II eingesetzt, jedoch ohne den Kugelpanzer mit den kleinen Magnetchen. Fig. 3 zeigt das Resultat. Der Pfeil gibt die ungefähre Lage der Stelle, bei der umgeklappte Atome sich hätten zeigen müssen. Wie man sieht, ist keinerlei Unregelmäßigkeit der Kurve an dieser Stelle zu erkennen, d. h. wenn überhaupt umgeklappte Atome vorhanden sind, so ist ihr Betrag sicher weit unter 1%.

Nun wurde der Kugelpanzer mit den kleinen Magnetchen eingesetzt. Ihre Magnetisierungsströme wurden so variiert, daß die dadurch erzeugte Feldstärke sich etwa zwischen 0,1 und 10 Gauß bewegte. Tatsächlich wurden bei dem ersten Versuch an der erwarteten Stelle umgeklappte Atome in beträchtlicher Intensität (bis etwa 30%) beobachtet. Doch hing ihre Intensität in unregelmäßiger und nicht reproduzierbarer Weise von der Magnetisierungsstromstärke ab. Nach Öffnen des Apparates zeigte sich, daß die Isolation der zu dünn gewählten Wicklungsdrähte der kleinen

Magnetchen verkohlt war. Sie wurden deshalb durch dickere Drähte ersetzt. Es wurden dann noch mehrere Versuche ausgeführt, bei denen es nicht gelang, den positiven Effekt des ersten Versuches zu reproduzieren. In keinem Falle gelang es, bei irgendeiner Stromstärke eine Spur umgeklappter Atome zu entdecken. Es ist deshalb wahrscheinlich, daß der positive Ausfall des ersten Versuches auf einem Störeffekt beruht. Vermutlich

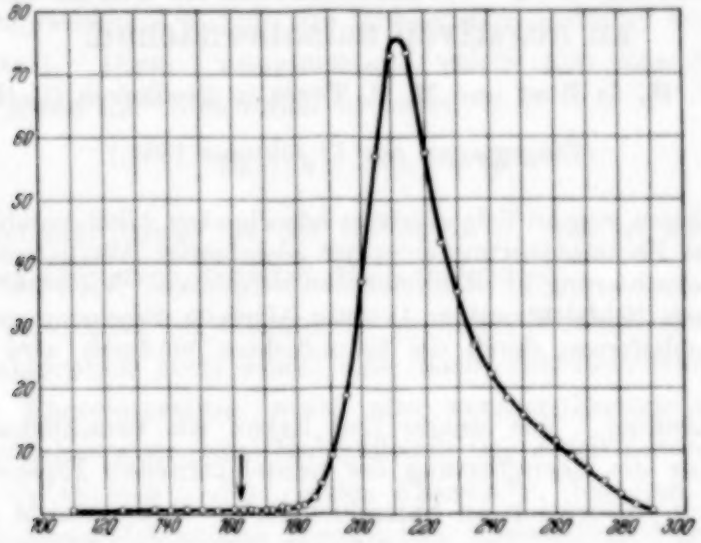


Fig. 3.
Strahl durch Feld I, Selektorspalt und Feld II. ↓ zu erwartende Lage umgeklappter Atome. (Streufeld zwischen Feld I und II von der Größenordnung 1000 Gauß.)

war infolge des Verkohlens der Isolation das Vakuum im Kugelpanzer schlecht geworden, was auch zu einem Umklappen der Atome Anlaß geben kann (vgl. I. Teil).

Das negative Ergebnis der anderen Versuche rührt vielleicht daher, daß der Kugelpanzer noch nicht genügend Schirmwirkung hatte oder die kleinen Magnetchen nicht vollständig entmagnetisiert waren, so daß das Feld im Innern höher als 1 Gauß war.

(Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven/Holland.)

Die Rotverschiebung der Photoionisation von Alkaliatomen durch Adsorption an negativen Salzoberflächen.

Von **J. H. de Boer** und **M. C. Teves** in Eindhoven (Holland).

(Eingegangen am 17. Oktober 1931.)

Die Photoemission von an Salzschichten adsorbierten Alkalimetallen wird aufgefaßt als eine Photoionisierung einzelner adsorbierter Alkaliatome und somit mit der Photoionisierung in Alkalidämpfen verglichen. Vielleicht spielen sich bei der inneren lichtelektrischen Leitung ähnliche Erscheinungen ab. Die Elektronennachlieferung durch die Salzschichten hindurch wird besprochen.

§ 1. Einleitung. Vor einiger Zeit haben wir verschiedene Versuche mitgeteilt über die Beeinflussung der lichtelektrischen Eigenschaften des Cäsiums durch Adsorption an Salzschichten[1]). Dabei wurde gezeigt, wie durch die Adsorption an diesen Schichten die optischen Eigenschaften der adsorbierten Alkalimetallatome derart abgeändert werden, daß die photoelektrische Emission schon bei längeren Wellenlängen erfolgt.

Absichtlich wollen wir hier die adsorbierten Atome mit den freien Atomen derselben Alkalimetalle (in Dampfform) vergleichen. Wir haben nämlich hier schon lange bevor selbst eine monoatomare Schicht gebildet ist, eine recht erhebliche Emission von Photoelektronen. Die reinen Salzschichten selber zeigen keinen äußerlichen Photoeffekt, und es hat also keinen Zweck, sich die Sache so vorzustellen, daß in diesem Falle die Austrittsarbeit der Unterlage durch die adsorbierten Alkaliatome herabgesetzt wird. Diese Vorstellung mag bei vielen Versuchen, wo Alkalimetalle auf Metallschichten aufgedampft sind, oder bei gasbeladenen Metallschichten berechtigt sein; in den von uns betrachteten Fällen verliert sie ihre Bedeutung.

Wir wollen also auch hier die Photoemission dieser adsorbierten Schichten nicht von der Seite der Metalltheorie betrachten, sondern sie mit der Photoionisierung von Gasatomen vergleichen. In dem von

---

[1]) J. H. de Boer u. M. C. Teves, ZS. f. Phys. **65**, 489, 1931.

uns betrachteten Falle ist das einzelne adsorbierte Atom der Sitz der Photoemission.

§ 2. Photoionisation bei gasförmigem Cäsium. Während beim photoelektrischen Effekt an Metallschichten Leitungselektronen emittiert werden, sind es in dem von uns betrachteten Falle die Valenzelektronen der einzelnen Metallatome. Wenn freie, gasförmige Cäsiumatome bestrahlt werden, findet im Gebiete der kontinuierlichen Lichtabsorption, die bei 3184 Å einsetzt (entsprechend 3,88 Volt, der Ionisierungsspannung) normale Photoionisation statt. Diese Photoionisation, welche also eine Spaltung von Atomen in Ionen und Elektronen bedeutet,

$$Cs + h\nu = Cs^{+} + \Theta,$$

hat ihr Maximum gerade bei der Rotgrenze[1]). Sie ist also bei 3184 Å maximal und fällt nach kürzeren Wellenlängen ab.

Zwar findet man bei Cäsium bei größeren Wellenlängen im Gebiete der Linienabsorption auch schon eine nach der Ionisierungsgrenze hin ansteigende Photoionisation, wobei also weniger Energie aufgenommen wird; es entstehen aber dabei Molekülionen Cs_2^{+} durch Zusammenstoß von angeregten Cs-Atomen und normalen Atomen[2]). Dadurch also, daß bei der Bildung dieses Moleküls Energie (die Dissoziations-) gewonnen wird, ist Photoionisation bei größeren Wellenlängen möglich.

Ohne solche Zusammenstöße aber ist es auch möglich, mit weniger eingestrahlter Energie als entsprechend 3,88 Volt eine Photoionisation des Cäsiums stattfinden zu lassen. Wenn nämlich die Cäsiumatome an Oberflächen adsorbiert sind, welche das bei der Photoionisation des Cäsiumatoms entstehende Ion noch stärker adsorbieren können als das neutrale Atom selbst, wird bei der Ionisierung die Differenz der Adsorptionsenergien gewonnen. Solche Oberflächen sind nun gerade die von uns beschriebenen Salzschichten. Wie schon früher erwähnt wurde[3]), befinden sich bei diesen Schichten die negativen Ionen an der Außenseite. Positive Ionen werden also durch Coulombsche Kräfte angezogen, während die neutralen Atome durch die schwächeren Polarisationskräfte gebunden werden.

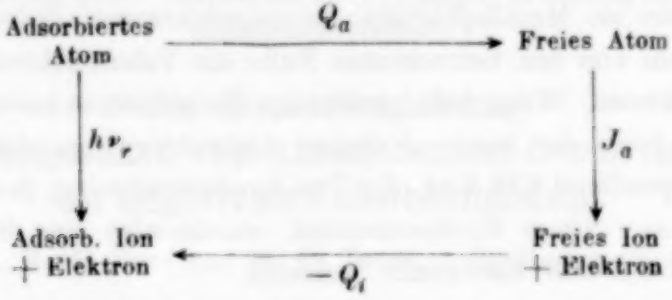
---

[1]) F. L. Mohler, C. Boeckner, R. Stair u. W. W. Coblentz, Science **69**, 479, 1929.

[2]) F. L. Mohler u. C. Boeckner, Bur. of Stand. Journ. of Res. **5**, 51, 1930. K. Freudenberg, ZS. f. Phys. **67**, 417, 1931.

[3]) J. H. de Boer u. M. C. Teves, l. c.; J. H. de Boer, ZS. f. phys. Chem. (B) **14**, 149, 1931.

§ 3. Aufstellung eines Kreisprozesses. Mittels des folgenden Kreisprozesses kann man auf einfache Weise zeigen, daß eine erhebliche Rotverschiebung der Ionisierungsgrenze zu erwarten ist.



Wir wollen in einem Gedankenexperiment das an der Salzschicht adsorbierte Atom ins Unendliche bringen. Dazu braucht man die Adsorptionsenergie des Atoms (Q_a). Jetzt ionisieren wir das freie Atom und brauchen dazu die gewöhnliche Ionisierungsspannung (I_a). Das gebildete Ion bringen wir jetzt zur Oberfläche zurück und gewinnen dabei die Adsorptionsenergie des Ions (Q_i). Dann haben wir den selben Endzustand erreicht wie bei der direkten Photoionisierung des adsorbierten Atoms, wozu eine Lichtenergie entsprechend der Rotgrenze ($h\nu_r$) benötigt wird.

Wir können also sagen:

$$h\nu_r = +Q_a + J_a - Q_i,$$
$$h\nu_r = J_a - (Q_i - Q_a).$$

Wenn nun $Q_i > Q_a$, wird $h\nu_r < J_a$, d. h. daß die Photoionisierung schon bei größeren Wellenlängen als 3184 Å erfolgt.

§ 4. Abschätzung der Energiewerte. Wir wollen jetzt abschätzen, bis zu welchem Betrage die Rotverschiebung der Photoionisation erwartet werden kann. Es handelt sich also um den Unterschied der Adsorptionsenergie zwischen Atom und Ion.

Die Adsorptionsenergie (Q_a) für ein Cs-Atom können wir auf etwa 1 Volt[1]) abschätzen, einen Betrag, welcher ein wenig höher liegt als die Sublimationswärme des Cäsiums.

Die Adsorptionsenergie des Cs-Ions (Q_i) wird bei den von uns verwendeten CaF_2-Oberflächen wesentlich größer sein. Wie schon früher beschrieben wurde, müssen wir bei diesen Salzoberflächen annehmen, daß deren Außenseite von den negativen Fluorionen gebildet wird, was z. B. möglich ist, wenn die Außenseite eine Oktaederfläche ist[2]). Dies

[1]) 1 Volt ~ 1 Volt · Elektron ~ 23 kcal/Mol.
[2]) J. H. de Boer, ZS. f. phys. Chem. (B) **13**, 134, 1931.

heißt aber nicht, daß direkt von der Außenseite an die Anordnung und die Abstände der Ionen so sein werden wie im Innern eines normalen CaF_2-Gitters.

Es hat also keinen Zweck, ein starres Ionengitter anzunehmen und damit die Energie zu berechnen, welche bei Anlagerung eines Cs-Ions an die Oberfläche gewonnen wird.

Außerdem muß man sich die Oberfläche nicht als eine unverletzte vorstellen. Gerade bei einer idealen unverletzten Oberfläche würde die Anlagerungsenergie am kleinsten sein. Auf den vielen Ecken und Kanten, welche hier gerade sehr viel vorhanden sind, weil die ganze durch Sublimation erhaltene CaF_2-Schicht als ein loses Gebäude von dünnen Lamellen[1]), welche nur einige Molekel dick sind, gedacht werden muß, ist der Energiegewinn größer.

Es gilt hier dasselbe wie bei den Betrachtungen von Kossel[2]) und von Stranski[3]) über den Wachstumsmechanismus bei heteropolaren Kristallen.

Würde das Cäsiumion nur von einem einzigen Fluorion angezogen werden, so würde der gewonnene Energiebetrag 4,8 Volt sein[4]). Nun wird dieser Betrag aber durch die positiven Ca-Ionen in der zweiten Schicht wesentlich herabgesetzt. Bei Addition von einem Cs-Ion an ein CaF_2-Molekül würde man nur 1,3 Volt Energie gewinnen. Die in der Oberfläche der Salzlamellen gleichgerichteten Moleküle können aber einander in ihrer Wirkung unterstützen. Eine einmolekulare CaF_2-Schicht, bei welcher die Moleküle gleichgerichtet und wie die Ionen in einer Oktaederfläche beim CaF_2 angeordnet sind, würde bei der Anlagerung von einem Cs-Ion 3,0 Volt Energiegewinn zeigen. Nun ist eine solche Anordnung gar nicht möglich. Diese Betrachtungen haben denn auch nur den Zweck, zu zeigen, daß an den aktiven Stellen der Salzoberflächen bei der Addition von Cs-Ionen sehr gut eine Anlagerungsenergie von etwa 3 Volt möglich ist.

Wir müssen also für die der Rotgrenze $h\nu_r$ der Photoionisation entsprechende Energie ungefähr

$$h\nu_r = 3{,}88 + \sim 1 - \sim 3 = \sim 1{,}9 \text{ Volt}$$

---

[1]) J. H. de Boer, ZS. f. phys. Chem. (B) **14**, 149, 1931.

[2]) W. Kossel in Falkenhagen, Quantentheorie und Chemie. Leipzig 1928, erster Vortrag.

[3]) I. Stranski, ZS. f. phys. Chem. **136**, 259, 1928.

[4]) Die Radien des Cs^+ und des F^- sind nach Goldschmidt 1,65 bzw. 1,35 Å; der Abstand r zwischen beiden Ionen ist also 2,98 Å; der gewonnene Energiebetrag $e^2/r = 7{,}65 \cdot 10^{-12}$ Erg/Einzelion = 4,8 Volt/Mol.

erwarten. Bei Cs auf CaF_2 fanden wir eine Rotgrenze von etwa 700 mμ, einer Energie von 1,76 Volt entsprechend[1]).

§ 5. Andere Salzschichten. Die Tatsache, daß bei Cs auf BaF_2-Schichten die Rotgrenze noch mehr nach längeren Wellenlängen verschoben ist und bei etwa 730 mμ, einer Energie von 1,68 Volt entsprechend, liegt, kann so gedeutet werden, daß die Abstoßung des Cs-Ions von den größeren Ba-Ionen kleiner ist als beim CaF_2 die Abstoßung von den Ca-Ionen. Die Cs-Ionen werden also stärker adsorbiert werden. Zwar werden auch die Cs-Atome von dem BaF_2 stärker adsorbiert werden, der Unterschied wird aber für das Cs-Ion größer sein.

Viele Oxydschichten geben eine noch stärkere Rotverschiebung. So findet z. B. Déjardin[2]) eine gegenüber der Ionisierungsspannung des Atoms um ungefähr 2,5 Volt erniedrigte Photoemissionsgrenze des Kaliums, wenn es auf MgO adsorbiert ist (J_a für K = 4,32 Volt, $h\nu_r$ für K/MgO < 1,9 Volt). Cs und K auf oxydierten Cu- oder Ag-Schichten haben eine stark nach Rot verschobene Photoemission[3]). Wie schon früher veröffentlicht wurde[4]), fanden wir für Cs, das an reine Cs_2O-Schichten adsorbiert ist, einen $h\nu_r$ Wert von ungefähr 1 Volt, also eine Erniedrigung von 2,9 Volt. Leider wissen wir nichts über die Oberflächenstruktur dieser verschiedenen Oxydschichten.

§ 6. Die Lage des selektiven Maximums. Nach obiger Auffassung werden bei Einstrahlung mit Licht von der Wellenlänge der Rotgrenze diejenigen Cs-Atome photoionisiert, welche an den aktivsten Stellen der Oberfläche adsorbiert sind. Da diese Stellen bei einer fortschreitenden Adsorption gerade zuerst besetzt werden, muß man schon bei der kleinsten Besetzung der Oberfläche die maximale Verschiebung der Rotgrenze finden, was mit unseren Messungen übereinstimmt. Bei Einstrahlung von Licht kürzerer Wellenlängen werden auch Cs-Atome, die an weniger aktiven Stellen adsorbiert sind, photoionisiert, während die von den an den aktivsten Stellen sich befindenden Cs-Atomen abionisierten Photoelektronen mit kinetischer Energie gelöst werden. Die Photoemission steigt also und die Lage des Maximums wird mit von der Besetzungsdichte der Oberfläche

---

[1]) J. H. de Boer u. M. C. Teves, l. c.

[2]) G. Déjardin, Rev. d'Opt. **9**, 337, 1930.

[3]) L. R. Koller, Gen. Electr. Rev. **31**, 476, 1928; N. R. Campbell, Phil. Mag. **6**, 633, 1928; N. R. Campbell u. D. Ritchie, Photoelectric cells, London 1929.

[4]) J. H. de Boer u. M. C. Teves, l. c.

abhängen, und zwar muß man erwarten, daß das Maximum sich nach Violett verschiebt, wenn mehr Cs adsorbiert ist, was auch der Wirklichkeit entspricht.

§ 7. Der innere photoelektrische Effekt in Kristallen mit Fremdfärbung. Kristalle von Alkalihalogeniden, in welchen Alkalimetalle in atomarer Form eingebettet sind (z. B. gelbgefärbtes NaCl), zeigen bekanntlich lichtelektrische Leitung[1]). Gleichgültig, ob die Kristalle durch Röntgenbestrahlung oder photochemische Zersetzung oder additiv durch Natriumdampf gefärbt sind, immer enthalten sie Alkalimetallatome, welche Atome an Lockerstellen innerhalb des Gitters gebunden sind. Durch Einstrahlung in die von diesen Alkaliatomen hervorgerufenen Absorptionsbände werden Photoelektronen von diesen Atomen gelöst. Die Atome werden also ionisiert. Gudden und Pohl[2]) haben denn auch schon versucht, diese Absorptionsbände mit der Ionisierungsspannung der Alkaliatome in Verbindung zu bringen.

Neuerdings hat Mollwo[3]) eine empirische Beziehung zwischen den Frequenzen dieser Absorptionsbände und den Gitterkonstanten festgestellt, während es ihm nicht gelungen ist, eine einfache Beziehung mit der Ionisierungsarbeit der gasförmigen Atome aufzufinden.

Nun liegt die Sache hier auch eigentlich weniger einfach als in dem von uns betrachteten Falle der äußerlichen Adsorption. Erstens kennt man die Natur der Lockerstellen nicht, an welche die Alkalimetallatome adsorbiert sind. Zweitens werden die abgespalteten Photoelektronen nicht ins Vakuum emittiert, sondern ins Innere der Kristallgitter, also in ein Medium mit einer höheren Dielektrizitätskonstante. Der letztere Umstand gibt hier einen Sondergewinn an Energie, und zwar um so mehr, je höher der Brechungskoeffizient des Salzes ist, der sich in einer größeren Verschiebung des Bandes äußert.

Die Emission in ein Medium mit höherer Dielektrizitätskonstante als Eins kann vielleicht auch die Ursache sein von der Rotverschiebung der spektralen Empfindlichkeit der lichtelektrischen Leitung bei blaugefärbtem NaCl gegenüber dem Photoemissionsband des kompakten Natriums. Im blauen NaCl haben wir ja kein atomar, sondern ein kolloidal verteiltes Na, und die Photoemission findet an der Oberfläche dieser

---

[1]) Z. B. B. Gudden, Die lichtelektrischen Erscheinungen, Berlin 1928, wo eine gute Übersicht über die von Gudden und Pohl untersuchten lichtelektrischen Erscheinungen gegeben wird.

[2]) B. Gudden u. R. W. Pohl, ZS. f. Phys. **34**, 249, 1925.

[3]) E. Mollwo, Gött. Nachr., Math.-phys. Klasse, Juli 1931, S. 97.

kolloidalen Teilchen statt. Gyulai[1]) findet für die lichtelektrische Leitung im blauen NaCl eine Rotgrenze von ungefähr 6400 Å, während die Photoemissionskurve für kompaktes Na bei etwa 5500 Å anfängt[2]). So sollte also die Emission in das NaCl-Medium ungefähr 0,3 Volt Gewinn liefern.

§ 8. Die Elektronennachlieferung. Wenn das Licht ein Elektron eines adsorbierten Alkaliatoms losgelöst hat, ist also ein positives Ion an der Salzoberfläche entstanden und muß, damit ein konstanter Photostrom fließen soll, ein Elektron aus dem unterliegenden Grundmetall (z. B. Silber) durch die Salzschicht hindurch nachgeliefert werden, um das Ion zu neutralisieren. Nun haben wir oben bereits gesehen, daß die Salzschicht aus übereinander gelagerten Lamellen besteht. Die Oberfläche jeder dieser Lamellen ist mit adsorbierten Cäsiumatomen bedeckt. Die Lamellendicke ist bei CaF_2 größenordnungsgemäß 10 Moleküldurchmesser entsprechend etwa 30 Å. Bei BaF_2 ist sie sogar noch dünner[3]). Nun erzeugt ein positives Ion, welches auf 30 Å von einer Metallfläche entfernt ist, eine Feldstärke von rund $1{,}5 \cdot 10^6$ Volt/cm, welche genügt, um dem Metall ein Elektron zu entziehen[4]). Die Salzschicht ist keine Behinderung für diesen Elektronendurchgang, da bekanntlich vorhandene Elektronen durch isolierende Salzgitter über weit größere Abstände laufen können. Die Salzgitter sind ja nur deshalb Isolatoren, weil sie keine freien Elektronen enthalten; sind Elektronen aus irgendeinem Grunde vorhanden, so können sie durch das Salzgitter hindurch passieren.

Durch die Lichtabsorption werden also die Elektronen von den an den äußersten Lamellen adsorbierten Cs-Atomen nach außen emittiert, die an den mehr nach innen gelegenen Lamellen emittierten Elektronen dienen zur Nachlieferung nach den äußersten Cs-Ionen, während die direkt am Silber grenzenden Schichten die Elektronennachlieferung aus dem Grundmetall besorgen. Es ist klar, daß in dieser Weise keine Quantenausbeute 1 : 1 erwartet werden darf und daß weiter, da die an die Zelle angelegte Hilfsspannung die Elektronennachlieferung erleichtert, erst von etwa 60 Volt ab ein Sättigungsstrom erhalten wird.

§ 9. Die Bedingungen für den selektiven Photoeffekt. In einer kürzlich erschienenen Arbeit[5]) nennt Suhrmann zwei Bedingungen, welche für

---

[1]) Z. Gyulai, ZS. f. Phys. **35**, 411, 1926.
[2]) B. Gudden, l. c. S. 90, Kurve von Pohl und Pringsheim.
[3]) J. H. de Boer, ZS. f. phys. Chem. (B) **14**, 149, 1931.
[4]) K. T. Compton u. I. Langmuir, Rev. Mod. Physics **1**, 177, 1930.
[5]) R. Suhrmann, Phys. ZS. **32**, 216, 1931; ZS. f. wiss. Photogr. **30**, 161, 1931.

das Auftreten des selektiven photoelektrischen Effektes notwendig sind. Die zweite dieser Bedingungen, daß nämlich das feinverteilte Metall durch eine Zwischenschicht von einer leitenden Unterlage getrennt sein muß, ist in gewisser Hinsicht bei den von uns beschriebenen Versuchen erfüllt. Die Nebenbedingung aber, daß die Zwischenschicht das Alkalimetall zu binden vermag, ist bei uns nicht erfüllt und unseres Erachtens auch nicht notwendig, da schon einzelne adsorbierte Atome die nach Rot verschobenen Ionisierungsbände geben.

Suhrmann leitet diese letzte Nebenbedingung aus dem Umstand ab, daß Kalium auf Paraffin kein selektives Maximum zeigt. Paraffin aber adsorbiert eben Alkaliatome nicht. An Stelle einer Bindungsmöglichkeit möchten wir also Adsorption als Bedingung aufstellen.

Nebenbei möchten wir noch bemerken, daß in unserem Falle die Schichtdicke des adsorbierten Alkalimetalls weniger als monoatomar zu sein braucht, um bereits ein selektives Emissionsmaximum zu bekommen. Allerdings ist in unseren Fällen nicht konstatiert worden, ob auch ein Polarisationseffekt besteht. Es würde uns aber bei den einseitig durch Adsorptionskräfte beeinflußten Atomen nicht befremden.

Zusammenfassung.

1. Die Photoemission von an Salzschichten adsorbierten Alkalimetallen muß aufgefaßt werden als eine Photoionisierung der einzelnen adsorbierten Alkaliatome.

2. Die Rotgrenze der Photoemission muß also verglichen werden mit dem Beginn des kontinuierlichen Gebietes in den Absorptionsspektren der Alkalidämpfe; die der Rotgrenze entsprechende Energie mit der Ionisierungsspannung der Alkaliatome.

3. Dadurch, daß die Adsorption der bei der Photoionisierung gebildeten Alkaliionen durch die negativen Ionen der Salzoberfläche eine Zusatzenergie liefert, wird die Ionisierungsspannung herabgesetzt und somit eine Rotverschiebung der Photoionisation erhalten.

4. Zwar muß bei der Photoionisierung adsorbierter Atome die Adsorptionsenergie der Atome überwunden werden, diese ist aber bei Oberflächen mit negativen Außenionen, wie es z. B. die CaF_2-Oberflächen sind, viel kleiner als die Adsorptionsenergie der gebildeten Ionen.

5. Ähnliche Beziehungen gelten wahrscheinlich bei dem inneren Photoeffekt von Salzkristallen, welche Alkaliatome in atomarer Verteilung enthalten; es kommt aber noch hinzu, daß dabei die Elektronen nicht ins

Vakuum, sondern in Medien mit höheren Dielektrizitätskonstanten emittiert werden.

6. Diese Emission in das Salzgitter ist möglicherweise die Ursache für die nach Rot verschobene lichtelektrische Leitfähigkeitskurve von blauem Steinsalz (kolloidales und nicht atomares Natrium) gegenüber der lichtelektrischen Emissionskurve von kompaktem Natrium.

7. Die Nachlieferung der an der Außenseite emittierten Elektronen geschieht durch lichtelektrische Elektronenabspaltung an Alkaliatomen, welche an den Oberflächen der mehr nach innen gelegenen Lamellen der Salzschicht adsorbiert sind, und zuletzt durch die hohen Felder, welche die an den direkt auf dem Grundmetall liegenden Salzlamellen gebildeten Alkaliionen erzeugen.

17. September 1931.

Einige Beobachtungen über eine Verbindung von Barkhauseneffekt und Wiedemanneffekt.

Von **Walter Brandt** in Aachen.

(Eingegangen am 28. Oktober 1931.)

Bisher wurde der Barkhauseneffekt meist an Drähten studiert, die man in der Längsrichtung ummagnetisierte. Bei stetiger Änderung des longitudinalen Magnetfeldes ändert sich die Magnetisierung des Drahtes zum Teil unstetig, in „Barkhausensprüngen", die z. B. durch die Spannungsimpulse in einer dem Draht koaxialen Aufnahmespule nachweisbar und meßbar werden.

Ganz analog müssen, wenn man einen ferromagnetischen Draht in ein stetig variiertes Zirkularfeld bringt, die Sprünge der Zirkularmagnetisierung in Gestalt von axialen Spannungsimpulsen erkennbar werden. In der Tat konnten solche Impulse u. a. bei Nickeldraht von 0,2 mm Durchmesser beobachtet werden, indem die Enden der 15 cm langen Probe zu einem Dreiröhrenverstärker führten. Das Zirkularfeld wurde erzeugt, indem man einen stetig veränderlichen Strom durch die Drahtprobe leitete. Die stetige Stromänderung geschah mit Hilfe eines variablen Flüssigkeitswiderstandes und wurde auf ihre vollkommene Stetigkeit besonders kontrolliert. Die Impulse waren zwar schwach, immerhin ist aber daraus zu folgern, daß es unmöglich ist, einen Strom, der durch einen solchen Nickeldraht fließt, stetig zu variieren. Dem an sich stetig wachsenden Strom überlagern sich ungewollt winzige Stromstöße auf Grund der Barkhausensprünge der Zirkularmagnetisierung.

Merkwürdigerweise traten solche Spannungsimpulse an den Enden der Drahtprobe auch dann auf, wenn sie in rein longitudinalem Felde ummagnetisiert wurden. Und zwar wuchsen sie bei Torsion des Drahtes so stark an, daß sie selbst unverstärkt im Telephon hörbar wurden. Das Saitengalvanometer bewies, daß die Richtung der Impulse mit dem Sinn der Torsion umkehrte.

Entsprechend beobachtet man auch bei stetiger Variation eines scheinbar rein zirkularen Feldes Impulse in der koaxialen Aufnahmespule, die wieder bei Torsion unverstärkt hörbar werden. Die Impulsrichtung kehrt wieder mit der Torsion um.

Diese beiden eigenartigen Erscheinungsformen des Barkhauseneffektes finden sehr wahrscheinlich ihre Erklärung im Wiedemanneffekt. Dessen Inhalt ist nämlich, wenn abkürzend L longitudinale, Z zirkulare Magnetisierung, T Torsion eines ferromagnetischen Drahtes bedeutet, in verständlicher Symbolik:

$$1.\ L + T = Z, \qquad 2.\ T + Z = L, \qquad 3.\ Z + L = T.$$

Das heißt, sind zwei dieser Zustände vorhanden, so ergibt sich der dritte zwangsläufig. Auf Grund des Barkhauseneffektes kann man sogar sagen: Hält man einen dieser Zustände fest und variiert den zweiten stetig, so ändert sich der dritte mindestens teilweise sprunghaft. Sprunghafte Änderung von Z hat aber notwendig einen axialen Spannungsimpuls zur Folge, ein Sprung von L bedingt einen Impuls in der koaxialen Spule. Diese beiden Kombinationen von Barkhausen- und Wiedemanneffekt sind meines Erachtens oben nachgewiesen. Die Beobachtung von 3.: daß nämlich ein ferromagnetischer Draht, der bei festem Zirkularfeld longitudinal ummagnetisiert wird (oder umgekehrt), sich sprunghaft tordiert, wird vermutlich auch gelingen.

Aachen, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

Über Kontinua und „verbotene" Serien im Natriumbogenspektrum.

Von **Hans Bartels** in Danzig.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 14. September 1931.)

In einem Vakuumbogen wird das Rekombinationsleuchten des Natriumatoms untersucht, sowie das Verhalten der ($2\,P$—$m\,P$)-Serie und der Übergang der Nebenserien ins Endkontinuum. Außerdem werden zwei neue Kontinua nachgewiesen, deren Deutung noch nicht gelungen ist.

§ 1. Einleitung.

Vor längerer Zeit wurde ein Vakuumbogen beschrieben, der zwischen metallischem Natrium und einem kleinen Eisenklotz brennt[1]). Charakteristisch für diesen Bogen ist eine blaugrün leuchtende Aureole, die sich bei geeigneter Wahl der Versuchsbedingungen neben dem in gelber Farbe brennenden Bogenkern ausbildet. Im Spektrum dieses Bogens, insbesondere aber in der Aureole sind die Nebenserien so stark, daß auf den Aufnahmen schon bei relativ kurzen Expositionen nicht nur die hohen Serienglieder erscheinen, sondern auch das Grenzkontinuum, das weit über die Seriengrenze hinaus zu verfolgen ist[2]). Gegenstand der Untersuchung waren damals in erster Linie die auffallenden Verschiebungen der spektralen Intensitätsverteilung, die beim Übergang vom gelben Bogenkern in die blaugrün leuchtende Aureole stattfinden: Die ersten Glieder der Hauptserie erscheinen in der Aureole sehr viel schwächer als im Bogenkern, während die Nebenserien und die höheren Glieder der Hauptserie in der Aureole wesentlich verstärkt sind. Die außerordentliche Intensität des Rekombinationsleuchtens gab Anlaß, die Untersuchung dieses Spektrums mit größeren Mitteln wieder aufzunehmen. Dabei zeigte sich — besonders rein im Spektrum der Aureole — eine Reihe von Erscheinungen, über die in der vorliegenden und einer demnächst folgenden Mitteilung berichtet werden soll.

§ 2. Die Versuchsanordnung.

Der Bogen, der das zu untersuchende Spektrum liefert, brennt im Vakuum zwischen einem kleinen Eisenklotz, der als Anode dient, und metal-

[1]) H. Bartels, ZS. f. Phys. **25**, 378, 1924.

[2]) Es ist meines Wissens das erste Mal gewesen, daß es gelang, in einer Laboratoriumslichtquelle ein Serienendkontinuum in Emission zu erhalten. Dieser Hinweis sei erlaubt, da dies Endkontinuum im Gegensatz zu den später gefundenen Endkontinua keine Beachtung gefunden hat.

lischem Natrium, das in einer becherförmigen Kathode untergebracht ist. Die Konstruktion der Anordnung, die in der früheren Arbeit zur Herstellung dieses Bogens benutzt wurde, erwies sich als verbesserungsbedürftig. Nachteilig war vor allen Dingen, daß der Bogen in ein Glasgefäß eingebaut war. Dadurch wurden der Belastung unerwünschte Grenzen gesetzt, auch störten die großen Wärmemengen, die während des Betriebes abgegeben wurden. Denn die Glaskugel ließ eine wirksame Kühlung nicht zu. Aus diesen und anderen Gründen wurde die Bogenanordnung neu konstruiert

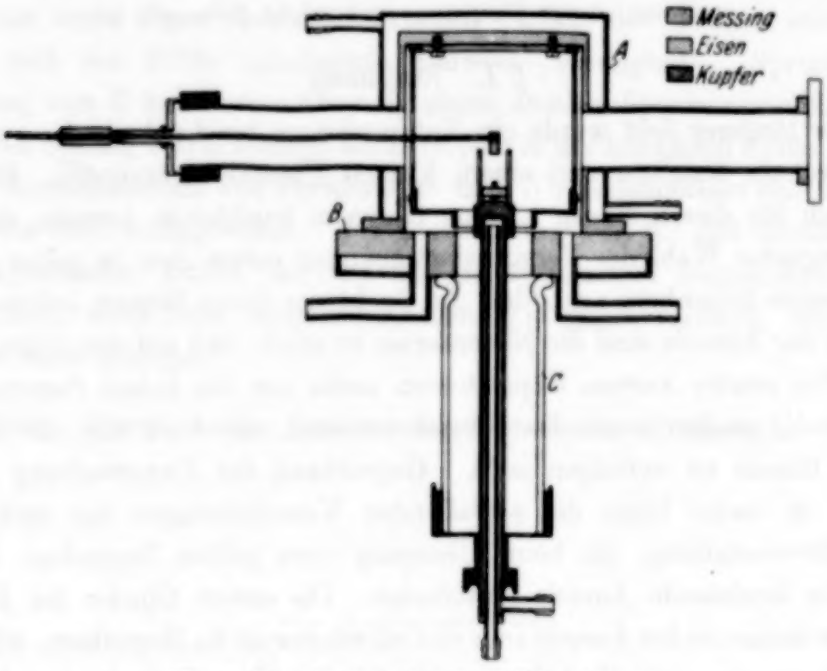


Fig. 1. Die Konstruktion des Vakuumbogens.

und in eine Form gebracht, in der die Anordnung ohne störende Nebenerscheinungen außerordentlich hohe Belastungen vertrug.

Bei der neuen Konstruktion brennt der Bogen in einem Kessel aus Messing. Die Anordnung (Fig. 1) besteht aus drei Teilen: dem Kesselaufsatz A, der Grundplatte B und dem Kathodenansatz C.

Die Grundplatte B ruht auf drei großen Stellschrauben[1]). Sie hat in der Mitte eine 6 cm weite Öffnung und trägt unten und oben ringförmige Planschliffe. Auf dem oberen Schliff ruht der Aufsatz A, gegen den unteren Schliff drückt der Luftdruck den Kathodenansatz C. Zwei in der Grundplatte seitlich von der zentralen Öffnung angebrachte Durchbohrungen tragen Rohrstutzen, die zu der Vakuumleitung und zu einem Gaseinlaß

[1]) In die Figur nicht eingezeichnet.

führen. An der Unterseite der Grundplatte ist ein flacher Messingkasten angelötet, durch den Kühlwasser fließt.

Der Kesselaufsatz *B* trägt drei Ansätze: Durch das Ende des einen ist der Anodenhalter mit Hilfe eines biegsamen Metallschlauchs beweglich und von dem Kesselaufsatz isoliert in das Vakuum eingeführt. Der ihm gegenüberliegende Ansatz trägt das Fenster, durch das der Bogen abgebildet wird. Ein weiterer Ansatz — senkrecht zu den beiden anderen — erlaubt die Beobachtung des Bogens während der Aufnahme. Die Fensteransätze tragen an den Enden Planschliffe, auf die die Fenster — dicke Spiegelglasscheiben — mit Vakuumfett aufgesetzt werden. Der zylindrische Teil des Kessels ist außen mit einem Blechmantel umgeben, durch den die Wasserkühlung fließt. Um zu verhindern, daß das heiße Natrium die Lötstellen zwischen Kühlung und Vakuum allmählich angreift, und um die Reinigung des Bogens zu erleichtern, wurde in den Kesselaufsatz ein Einsatz eingebaut, dessen Form aus der Fig. 1 zu ersehen ist. Der Einsatz ist mit großen Schrauben, die durch die untere Öffnung des Kessels mit einem langen Schraubenzieher leicht zu erreichen sind, an die Kesseldecke angeschraubt. Den drei Kesselansätzen entsprechen drei Öffnungen im Kesseleinsatz. Um das Eindringen von Natrium in den Raum zwischen Kessel und Einsatz zu verhindern, werden in die Einsatzlöcher zylindrische Manschetten lose eingeklemmt, die den Zwischenraum zwischen Einsatz und Kesselwand überbrücken[1]). Der untere Deckel und die Decke des Einsatzes sind abzuschrauben, wenn der Einsatz als Ganzes aus dem Bogengefäß herausgenommen ist. Man kann so bei der Reinigung des Bogens an alle mit Natrium beschlagenen Flächen leicht herankommen.

Das Kathodengefäß wurde, wie früher, aus einem Stück Porzellanrohr gebildet, in das ein Eisenboden mit etwas Asbestschnur fest eingeklemmt wurde. Da die Ausbildung der Aureole sehr wesentlich bedingt ist durch den Dampfdruck, der im Bogen herrscht, ist die richtige Konstruktion des Halters, der das Kathodengefäß trägt, von ausschlaggebender Bedeutung. Denn der Halter bestimmt die Wärmeableitung und damit die Temperatur, die das Natrium im Kathodenbecher während des Betriebes erreicht. Ist die Wärmeableitung zu groß, so erscheint die Aureole erst bei sehr hohen Belastungen und auch dann nur schwach. Zu starke Erhitzung des Natriums ist jedoch ebenfalls unrationell, weil dann das Metall in großen Tropfen zerspratzt und der Natriumvorrat im Becher schnell erschöpft ist. Bei der alten Konstruktion, bei der der Becher durch eine

[1]) In die Figur nicht eingezeichnet.

längere 8 mm starke Eisenstange getragen wurde, war die Wärmeableitung zu klein. Diese Anordnung vertrug daher nur Belastungen bis etwa 10 Amp. Als Halter für den Kathodenbecher wurde deshalb ein 2 cm dickes Messingrohr gewählt, in das eine Kühlung eingebaut war. Das Messingrohr war an der Stirnseite mit einem Kupferpfropfen verschlossen, auf den mit Hilfe eines 2 mm langen und ebenso dicken Stiftes der Eisenboden des Kathodenbechers aufgesetzt war. Bei dieser Anordnung brannte der Bogen ungeheuer hell und selbst bei höchsten Belastungen (bis zu 30 Amp.) vollkommen ruhig. Das Messingrohr, das als Halter für das Kathodengefäß diente, wurde mit Hilfe einer Metallmanschette in ein Weckglas gesetzt, dessen Boden abgesprengt war. Weckglas, Manschette und Messingrohr waren durch Pizeinkittungen miteinander verbunden.

Die Verwendung eines einfachen Porzellanrohrs als Wandung für das Kathodengefäß erwies sich bald als unzweckmäßig. Das Porzellanrohr zersprang häufig schon bei geringen Belastungen unter Einfluß der starken thermischen Beanspruchung. Es veränderte sich auch unter Einwirkung des heißen Natriummetalls und wurde dann außerordentlich brüchig, so daß es selbst bei geringen mechanischen Beanspruchungen, wie sie beim Einfüllen des zähen Natriummetalls nie ganz zu vermeiden waren, leicht zerbrach. Dieser Übelstand ließ sich dadurch beseitigen, daß das Porzellanrohr außen mit einer festen Bandage aus wasserglasdurchtränktem Asbestpapier versehen wurde. Die so präparierten Rohre wurden vor Gebrauch gründlich ausgeheizt und hatten dann eine außerordentlich lange Lebensdauer. Sie sprangen und korrodierten zwar genau so wie die unpräparierten Rohre, aber die Bandage hielt die einzelnen Stücke so fest zusammen, daß der Betrieb durch die Sprünge und die Brüchigkeit nicht beeinträchtigt wurde[1]).

Zur Aufnahme des Spektrums diente ein von Zeiss konstruierter 3-Prismenapparat mit Glasoptik, für einige Aufnahmen im Ultravioletten wurde ein kleiner Quarzspektrograph[2]) herangezogen. Der Schwärzungsverlauf der Platten wurde mit einem Photometer aufgenommen, das aus einem Mikroskop improvisiert war. Auf dem Präparatetisch des Mikroskops

---

[1]) Die Porzellanwandung des Kathodenbechers ließ sich auch dadurch schützen, daß man in den Kathodenbecher ein zweites gut passendes Porzellanrohr als Einsatz lose hereinstellte. Das war besonders bei extrem hohen Belastungen günstig, bei denen die Asbestpackung durch die größere Wärmeausdehnung des Porzellans gelegentlich abgesprengt wurde und auch in geringem Maße Verunreinigungen abgab.

[2]) Für die Überlassung dieses Quarzspektrographen bin ich Herrn v. Wartenberg zu Dank verpflichtet.

war ein in der hiesigen Werkstatt angefertigter Schlitten aufgeschraubt, der die Platte trug und mit einer Schraube von Hundertstel zu Hundertstel Millimeter verstellbar war. Der Kondensor des Mikroskops bildete die Spirale einer kleinen Autoscheinwerferlampe stark verkleinert auf die Platte ab, die Platte wurde durch das Mikroskopobjektiv stark vergrößert auf einem Spalt abgebildet, hinter dem eine Kupferoxydulzelle[1]) angebracht war, deren Strom mit einem Mollschen Galvanometer gemessen wurde.

Da neben sehr intensiven Linien außergewöhnlich schwache Linien und Kontinua auftraten, mußten Platten gewählt werden, bei denen jede Lichthofbildung unterdrückt wurde. Es kamen daher nur Platten mit geschwärzter Rückseite zur Verwendung (Ilford backed Panchromatic und golden isozenith, in Gelb und Grün auch Agfa panchromatisch).

§ 3. Die Versuchsergebnisse.

1. Die Grenzkontinua. Seit der eingangs zitierten Untersuchung, in der das Grenzkontinuum der Natriumnebenserie beschrieben wurde, wurden mehrfach Grenzkontinua in Laboratoriumslichtquellen gefunden und eingehend untersucht. Paschen[2]) fand Grenzkontinua der He-Serien in der Glimmschicht einer Hohlkathode, Herzberg[3]) gelang es, das Grenzkontinuum der Balmerserie in der elektrodenlosen Ringentladung nachzuweisen, Mohler[4]) erhielt Endkontinua der Cäsium- und Kaliumserien in einem mit einer Glühkathode versehenen Entladungsrohr, Kessel[5]) mit einer ähnlichen Anordnung das Endkontinuum der Triplettnebenserien von Quecksilber.

Fig. 2 zeigt eine Aufnahme vom Ende der Nebenserien, die mit dem Zeissschen 3-Prismenspektrographen gemachte wurde. Die Intensität ist bei mittleren Stromstärken (15 bis 20 Amp.) so stark, daß trotz der großen Dispersion (5 Å/mm) selbst bei engstem Spalt ($^1/_{100}$ mm) das Grenzkontinuum der Nebenserie (N. S.) schon nach einer Belichtung von 30 Minuten bis 200 Å über die Seriengrenze hinaus verfolgt werden kann. Für die Aufnahmen der Hauptserie (H. S.) stand nur ein Quarzspektrograph mit sehr kleiner Dispersion zur Verfügung. Fig. 3 zeigt den vergrößerten Ausschnitt einer solchen Aufnahme mit dem Grenzkontinuum der H. S.

---

[1]) Die Kupferoxydulzelle für das Photometer stellte mir Herr Schottky freundlicherweise zur Verfügung.

[2]) F. Paschen, Berl. Ber. 1926, S. 135.

[3]) G. Herzberg, Ann. d. Phys. (4) **88**, 565, 1927.

[4]) F. L. Mohler, Phys. Rev. **31**, 187, 1928.

[5]) H. Kessel, ZS. f. Phys. **70**, 614, 1931.

Mit der früheren Bogenanordnung war es nicht gelungen, das Grenzkontinuum der H. S. zu erhalten. Auch hier waren die Belichtungszeiten für die höheren Glieder und das Grenzkontinuum der H. S. unter gleichen Bedingungen unverhältnismäßig viel größer als für das Grenzkontinuum der N. S.; wenn das Grenzkontinuum der H. S. auf den Platten gerade eben zu erkennen war, war das Grenzkontinuum der N. S. bis in die Gegend von

Fig. 2. Serienende und Endkontinuum der Natriumnebenserien.
Das Dublett am linken Rand ist $2\,P - 8\,D$ (Laufzahlen der Terme nach Paschen), rechts im Kontinuum das zweite Glied der Kaliumhauptserie.

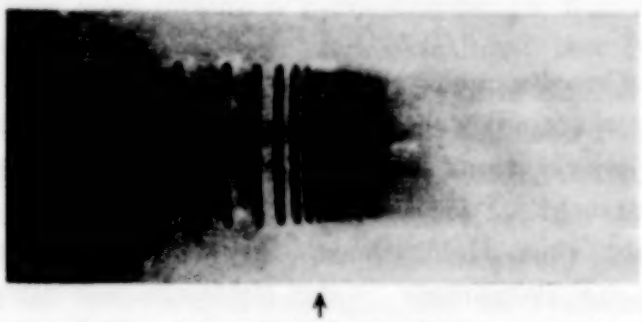


Fig. 3. Serienende und Endkontinuum der Natriumhauptserie.
Das erste Glied am linken Rand ist $1\,S - 4\,P$. Der Pfeil bezeichnet die Seriengrenze.

Fig. 4. Der Anfang der Nebenserien mit den verbotenen ($P\,P$)-Kombinationen.
Das unterpunktete stark überlichtete Dublett am linken Rand ist $2\,P - 4\,D$ (5688 und 5683 Å). Das schwache Dublett rechts daneben $2\,P - 4\,P$.

3400 Å völlig überbelichtet. Den Ausläufer dieses Grenzkontinuums erkennt man noch deutlich am linken Rande der Fig. 3. Dieses Mißverhältnis ist weder durch das Wachsen der Dispersion[1]), noch mit dem Sinken der Plattenempfindlichkeit zu erklären[2]). Auch Cäsium und Kalium, bei denen

---

[1]) Die Dispersion wuchs von einer Seriengrenze bis zur anderen etwa im Verhältnis 1 : 4.

[2]) Die Platten wurden mit Maschinenöl sensibilisiert. Die Sensibilisation hatte jedoch nur am Ende des Kontinuums einen merkbaren Einfluß, für die höheren Glieder der Serie war ein Einfluß nicht festzustellen.

die Endkontinua der H. S. in photographisch günstigeren Bereichen liegen, zeigen nach den Aufnahmen von Mohler das gleiche Bild. So ist z. B. bei Cäsium das Grenzkontinuum der Nebenserie bis an die 1 *S*-Grenze hinan zu verfolgen und trotz stetiger Intensitätsabnahme noch an der 1 *S*-Grenze mit der Intensität des Hauptserienkontinuums vergleichbar. Es scheint also, daß die Rekombination auf dem 2 *p*-Term bei allen Alkali wesentlich vor der Rekombination auf den 1 *s*-Term bevorzugt ist.

2. *Die* (2 *P*—*m P*)*-Serie.* Die „verbotenen" (*P P*)-Kombinationen sind durch die ganze Nebenserie hindurch zu verfolgen. Sie treten als Begleiter der I. N. S. auf der nach kleineren Wellenlängen gelegenen Seite der Dubletts auf und sind auch auf der Aufnahme des Serienendes (Fig. 2) deutlich zu erkennen. Aufschlußreicher ist aber zunächst die Beobachtung der verbotenen Kombinationen am Serienanfang. Fig. 4 zeigt eine Aufnahme des Serienanfangs. Während die Schwärzungen in der I. N. S. von Glied zu Glied abnehmen, zeigen die benachbarten (2 *P* — *m P*)-Dubletts keine Abnahme der Schwärzung. Bei den letzten drei Gliedern der Aufnahme läßt sich sogar eine deutliche Zunahme erkennen. Besonders augenfällig wird dies verschiedene Verhalten der beiden Serien, wenn man die Intensität auf einem Teil des Spaltes unabhängig von der Wellenlänge so schwächt[1]), daß die Schwärzungen der I. N. S. in dem geschwächten Teil des Spektrums in den gleichen Schwärzungsbereich hereinfallen wie die Schwärzungen der (2 *P* — *m P*)-Dubletts in dem ungeschwächten Teil. Tabelle 1 gibt

Tabelle 1[2]).

	2 *P* — 4 *D*	2 *P* — 5 *D*	2 *P* — 6 *D*	2 *P* — 7 *D*
S	65	58	47	18
	2 *P* — 4 *P*	2 *P* — 5 *P*	2 *P* — 6 *P*	2 *P* — 7 *P*
S	18	18	21	22

die an einer solchen Aufnahme gemessenen Schwärzungen der jeweils stärksten Dublettkomponenten für vier aufeinanderfolgende Glieder einerseits der I. N. S., andererseits der (2 *P* — *m P*)-Folge. Die erste Horizontal-

[1]) Durch platinbestäubte Gläser oder passend in den Abbildungsstrahlengang eingeschaltete Blenden.

[2]) Die Schwärzung *S* wurde gemessen durch den Galvanometerausschlag des oben beschriebenen Photometers. Als Nullpunkt diente die Stellung, die dem unbelichteten Plattengrund entsprach. Völlige Undurchlässigkeit entsprach dem Ausschlag 70.

reihe enthält die Schwärzungen der I. N. S. im geschwächten Teil des Spektrums, die zweite Horizontalreihe die Schwärzungen der ($2\,P - m\,P$)-Serie im ungeschwächten Teil. Die benachbarten Dubletts der beiden Serien stehen jeweils untereinander. Am Anfang der Reihe ist trotz der Schwächung die Schwärzung der I. N. S. viel stärker als die Schwärzung der ($2\,P - m\,P$)-Serie, am Ende der Reihe ist das Verhältnis gerade umgekehrt. Änderung der Plattenempfindlichkeit kann diesen entgegengesetzten Gang der Schwärzungen nicht hervorrufen, da sich beide Serien über den gleichen Wellenlängenbereich erstrecken[1]). Da außerdem Belichtungszeit und Entwicklung völlig gleich sind, so bleibt nur ein Schluß: Der Gang der Intensität längs den gemessenen vier Gliedern ist in beiden Serien völlig verschieden. Das Intensitätsverhältnis der benachbarten Dubletts verschiebt sich im Verlauf der Reihe erheblich zugunsten der „verbotenen" Übergänge. Da die Durchlässigkeit der Filter, die zu den oben beschriebenen Aufnahmen benutzt wurden, bekannt war, gaben die Aufnahmen auch Anhaltspunkte für das Intensitätsverhältnis zwischen den normalen und den verbotenen Dubletts. So zeigte sich, daß das Verhältnis zwischen den stärkeren Komponenten von $2\,P - 7\,P$ und $2\,P - 7\,D$ — also bei der letzten der untersuchten Gruppen — immer noch sehr erheblich kleiner war als 1 : 125.

Da die ($P\,P$)-Kombinationen im weiteren Verlauf der Serie immer dichter an die intensiven Linien der I. N. S. heranrücken, läßt sich die Verschiebung des Intensitätsverhältnisses bei den höheren Seriengliedern auch qualitativ nicht mehr mit so einfachen Mitteln von Glied zu Glied verfolgen. Doch läßt sich zeigen, daß im ganzen genommen die Intensität der ($P\,P$)-Kombinationen im Verhältnis zur Intensität der normalen Serienglieder bis in das Serienende hinein weiter anwachsen muß. Fig. 5 zeigt den Schwärzungsverlauf am Serienende zwischen $2\,P - 16\,D$ und $2\,P - 18\,D$. In diesem Gebiet fällt die nach Rot gelegene Komponente der ($P\,P$)-Kom-

[1]) Daß der Schwärzungsanstieg der schwachen ($P\,P$)-Kombinationen nicht etwa durch einen Anstieg des Plattengrundes oder durch Beeinflussung der nächstliegenden starken Dubletts vorgetäuscht wurde, wurde durch sorgfältige photometrische Untersuchungen an einer ganzen Reihe von Platten sichergestellt: Die Schwärzung des kontinuierlichen Grundes sinkt stets — wie auch Fig. 4 deutlich zeigt, — von Gelb nach Blau stetig ab und kann den Effekt nicht hervorrufen, zumal sich dieser Grund bei den letzten beiden gemessenen Dubletts kaum noch vom unbelichteten Plattenschleier unterscheidet. Außerdem sank die Schwärzung zwischen den ($P\,D$)-Dubletts und den benachbarten ($P\,P$)-Dubletts bei den gemessenen vier Liniengruppen stets bis auf den kontinuierlichen Grund, so daß auch gegenseitige Störungen als Ursache des Schwärzungsanstiegs nicht in Frage kommen.

binationen in den Zwischenraum zwischen die beiden Komponenten der $(2\,P - m\,D)$-Dubletts. Am Serienende lassen sich die $(P\,P)$-Kombinationen von den übrigen Seriengliedern selbstverständlich nicht mehr trennen. Sie überlagern sich dem durch das Zusammenfließen der normalen Serienglieder entstehenden Intensitätsverlauf. Die Deutlichkeit, mit der sich diese Überlagerung im Schwärzungsverlauf erkennen läßt, läßt keinen Zweifel darüber, daß hier das Verhältnis zwischen benachbarten Dubletts der $(2\,P - m\,P)$-Serie einerseits und der I. N. S. andererseits größer ist als 1 : 125. Da,

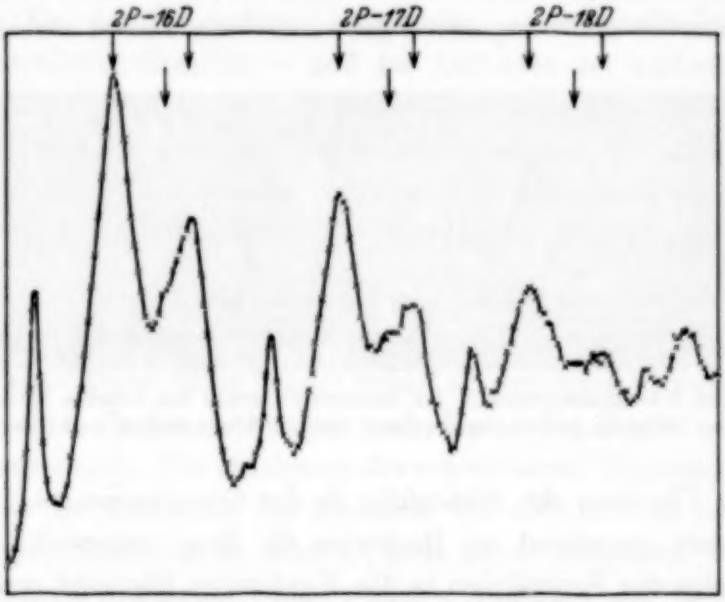


Fig. 5. Das Auftreten der $(2\,P - m\,P)$-Kombinationen am Serienende. Die Pfeile bezeichnen die Lage der nach Rot gelegenen Komponente.

wie in der früheren Arbeit gezeigt wurde, der Intensitätsverlauf der beiden Nebenserien im wesentlichen gleich ist, so läßt sich das Resultat so formulieren:

Das Intensitätsverhältnis zwischen den „verbotenen" $(2\,P - m\,P)$-Kombinationen und den benachbarten normalen Linien der Nebenserien verschiebt sich um so mehr zugunsten der verbotenen Übergänge, je mehr man sich dem Serienende nähert.

Dieser große Unterschied zwischen dem Intensitätsverlauf der normalen Nebenserien und der „verbotenen" $(P\,P)$-Serie hängt sicher eng zusammen mit Beobachtungen, die Kuhn vor einiger Zeit mitgeteilt hat. Kuhn[1]) untersuchte das Absorptionsspektrum von Kaliumdampf, der sich in einem äußeren elektrischen Felde befand, und beobachtete unter anderem, daß

[1]) H. Kuhn, ZS. f. Phys. **61**, 805, 1930.

durch das Feld die verbotenen Übergänge am Serienende bis zu einer bestimmten langwelligen Grenze eingeschaltet werden. Bei der vorliegenden Untersuchung haben wir es fraglos mit dem analogen Effekt in Emission zu tun. Nur tritt hier als störendes Feld kein gerichtetes äußeres Feld, sondern das ungeordnete Feld benachbarter Ionen auf. Durch ein bestimmtes Störungsfeld werden verbotene Übergänge von höheren Termen leichter eingeschaltet als von tieferen Termen. Es muß sich also, wenn die Anregung der *S*-, *P*-, und *D*-Terme[1]) den annähernd gleichen Verlauf hat, das Intensitätsverhältnis der normalen zu den verbotenen Linien in immer stärkerem Maße zugunsten der verbotenen Linien verschieben.

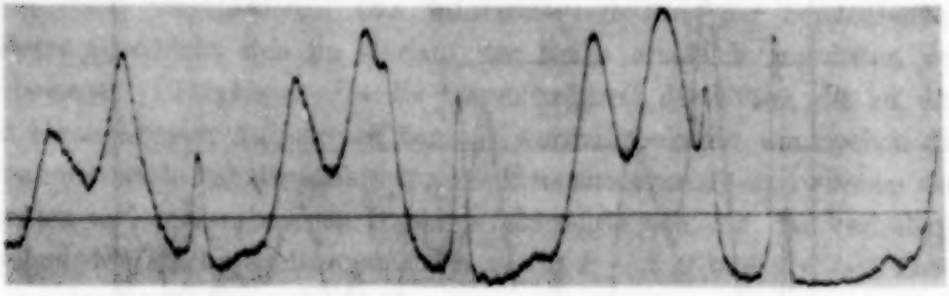


Fig. 6. Der Intensitätsanstieg in den Räumen zwischen den höheren Serienlinien [2]). Entgegen der üblichen Anordnung wachsen hier die Wellenlängen von links nach rechts.

3. Der Übergang der Linienfolge in das Grenzkontinuum. Paschen[3]) hat besonders eingehend an He-Serien die Zone untersucht, in der die diskrete Folge der Serienlinien in das Kontinuum übergeht, und hat dabei eine sehr charakteristische Erscheinung gefunden. Schon ehe die Serienlinien sich infolge ihrer Breite zu einem Kontinuum zusammenschließen, setzt innerhalb der Serie ein stetig gegen das Serienende ansteigender kontinuierlicher Grund ein. Der Intensitätsverlauf, der durch die Überlagerung von Grund und Linien — im weiteren Verlauf der Serie wohl auch durch das „Zusammenwachsen" der Linien — entsteht, geht schon wesentlich vor der theoretischen Seriengrenze in ein glattes Kontinuum über. In der Übergangszone der Natriumnebenserien ließ sich das frühe Einsetzen des kontinuierlichen Grundes innerhalb der diskreten Linienfolge nicht nachweisen. Charakteristisch für die Verhältnisse, die hier herrschen, ist die

[1]) Daß der Verlauf der Anregung längs der *S*-, *P*- und *D*-Termreihe annähernd gleich ist, folgt aus dem nahezu gleichen Intensitätsabfall der Haupt- und Nebenserien, der in der früheren Arbeit gemessen wurde.

[2]) Eine Reihe von Platten konnte ich auf dem Registrierinstrument des Breslauer Instituts photometrieren. Für dies Entgegenkommen bin ich Herrn Prof. Schaefer zu Dank verpflichtet.

[3]) l. c.

Photometerkurve von Fig. 6. Sie zeigt das Gebiet zwischen $2\,P - 13\,D$ und $2\,P - 16\,D$. Hinter $2\,P - 13\,D$ und $2\,P - 14\,D$ sinkt die Intensität in den freien Zwischenräumen bis auf den Plattengrund. Erst hinter $2\,P - 15\,D$ beginnt die Intensität in den Zwischenräumen deutlich zu steigen. Man sieht aber sofort, daß dieser „Grund" lediglich dadurch hervorgerufen wird, daß die nach Blau gelegene Komponente der $(P\,P)$-Kombination immer weiter in den bis dahin noch freien Zwischenraum hineinrückt und ihn schließlich völlig ausfüllt. Im weiteren Verlauf der Serie ist das Anwachsen der Intensität zwischen den Linien zwanglos durch das „Zusammenwachsen" zu deuten. Da das Rekombinationsleuchten — also auch das Auftreten des kontinuierlichen Grundes — und das Auftreten der verbotenen Linien an die gleichen Vorbedingungen — starke Ionenkonzentration — gebunden sind, so würde man also ein Kontinuum innerhalb der Linienfolge bei Natrium nur nachweisen können, wenn es schon vor dem Glied $2\,P - 15\,D$ mit merklicher Intensität auftritt. Und das ist hier jedenfalls nicht der Fall.

4. Neue Kontinua. Auf allen stärker belichteten Aufnahmen treten mitten in den Nebenserien zwei Kontinua auf, die eine sehr charakteristische Intensitätsverteilung haben: Scharf ausgeprägtes Maximum, starker Abfall nach Rot, flaches Abklingen nach Blau. Fig. 7 gibt ein Bild des Schwärzungsverlaufs. Das Maximum des schwächeren Kontinuums liegt bei etwa 4526 Å, das Maximum des stärkeren bei 4364 Å. Es ist mir nicht gelungen, diese Kontinua zu deuten, doch lassen sich nach dem experimentellen Befund immerhin einige positive Aussagen machen:

Selbst bei engem Spalt ($^1/_{100}$ mm) ist nicht die geringste Andeutung einer Struktur zu entdecken. Da die Kontinua andererseits relativ breit sind — das stärkere läßt sich über 150 Å verfolgen —, so handelt es sich also mit großer Wahrscheinlichkeit um zwei echte Kontinua und nicht um zwei unaufgelöste Banden.

Beide Kontinua gehören sicher zusammen. Dafür spricht nicht nur der gleiche Bau der Intensitätsverteilung, sondern auch der Umstand, daß sie bei genügender Belichtungszeit *ausnahmslos* miteinander auftreten, und daß ihr Intensitätsverhältnis, soweit sich das aus den Schwärzungen beurteilen läßt, stets das gleiche ist.

Über die Zuordnung der Kontinua ließen sich leider keine sicheren Angaben machen. Im allgemeinen variierte das Intensitätsverhältnis der Kontinua zu dem Endkontinuum der N. S. nicht merklich, doch gab es gelegentlich Aufnahmen, auf denen die Kontinua dieses Normalmaß außerordentlich überschritten, ohne daß der Grund für das abweichende Ver-

halten zu erkennen war. Sie haben also offenbar mit dem Rekombinationsvorgang nichts zu tun. Weitere Aussagen über die Zuordnung ließen sich nicht gewinnen; der Versuch, Beziehungen der Kontinua mit den Na_2-Banden

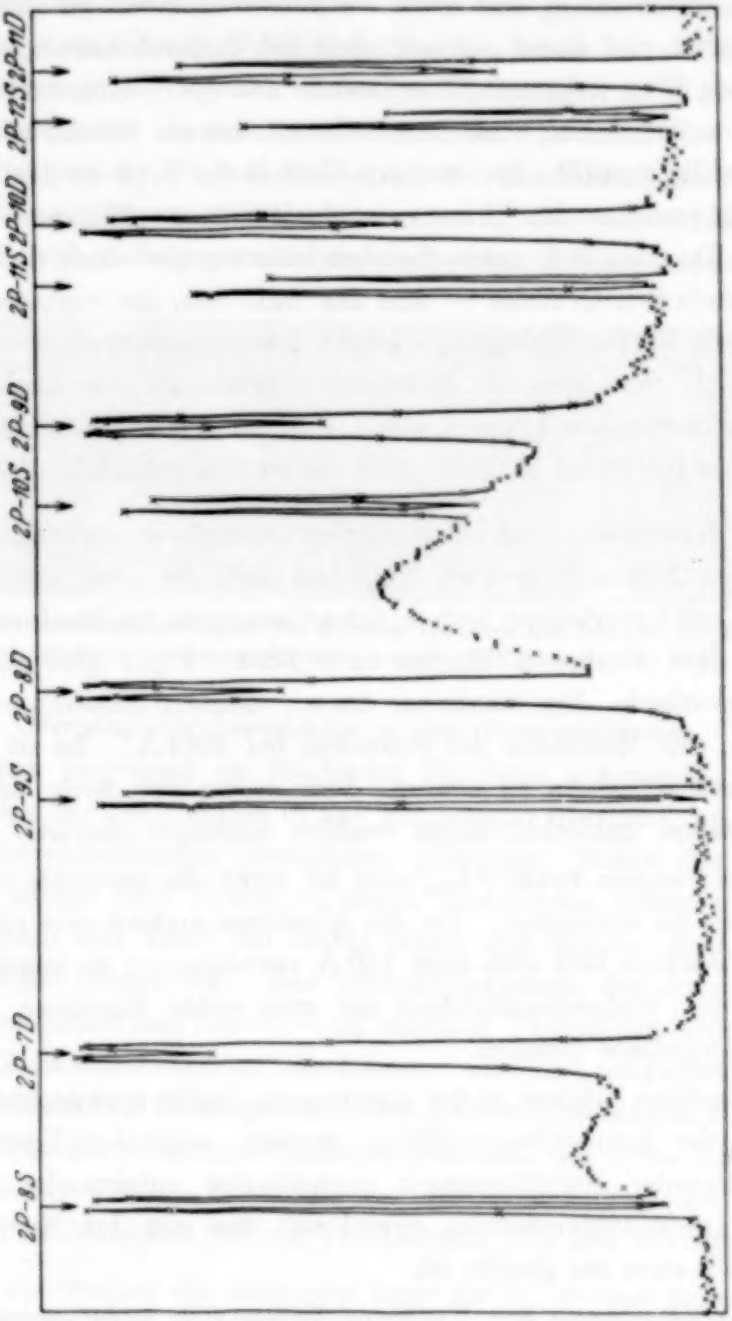


Fig. 7. Die beiden Kontinua innerhalb der Nebenserie.
Das stärkere Kontinuum ist auch in Fig. 2 deutlich zu erkennen.
(Die Laufzahlen der *S*-Terme sind versehentlich um zwei Einheiten zu hoch angegeben.)

oder mit Verunreinigungen nachzuweisen, führten zu keinem eindeutigen Ergebnis, weil auch die Na_2-Banden und die wenigen als Verunreinigungen auftretenden Linien außerordentlich schwach waren. Nur der Zusammenhang mit Kalium — der bei weitem stärksten Verunreinigung — ließ sich

mit Sicherheit ausschließen. Hinderlich für die Untersuchung war natürlich, daß der 3-Prismenapparat infolge der großen Dispersion immer nur einen relativ kleinen Spektralbereich zu übersehen gestattete. Dadurch war das Auffinden von Parallelerscheinungen sehr erschwert. Das Problem soll demnächst mit geeigneten Mitteln erneut in Angriff genommen werden.

Der Notgemeinschaft und der Helmholtz-Gesellschaft habe ich für weitgehende Unterstützung der Arbeit zu danken. Die Notgemeinschaft überließ mir als Leihgabe den Zeissschen 3-Prismenapparat und das Pumpensystem. Der Vakuumbogen wurde aus Mitteln der Helmholtz-Gesellschaft gebaut.

Danzig, Technische Hochschule, September 1931.

Über die Lichtbrechung und Dispersion in gasförmigen Kohlenwasserstoffen.

Von **Sten Friberg** in Lund.

(Eingegangen am 6. August 1931.)

Es wird die Dispersion in Äthan und Propan im Intervall λ 5800 bis 2300 Å experimentell untersucht. Die bewährte Kochsche Methode wird benutzt, die eine sehr gute Bestimmung der Dispersionskurve im sichtbaren und ultravioletten Spektrum gestattet, so daß die Differenz zwischen den beobachteten und den auf Grund von mir aufgestellten Dispersionsformeln berechneten Refraktionswerten nur im ungünstigsten Falle 0,01% beträgt. Besonderer Wert wird auf eine gute Reinigung der Gase gelegt, da auch schon eine geringe Verunreinigung bei diesen schweren Gasen den Absolutwert der Brechung verhältnismäßig stark beeinflußt.

Einleitung. Das vorliegende Material über die Dispersion der anorganischen Gase im sichtbaren und ultravioletten Spektrum ist sehr umfangreich. Von den organischen Gasen sind dagegen nur wenige untersucht worden. Dazu kommt, daß die Messungen in der Regel nur einzelne und nur im sichtbaren Spektrum gelegene Wellenlängen umfassen und daß die Ergebnisse verschiedener Beobachter sehr erheblich voneinander abweichen. Diese großen Unterschiede können nicht auf Fehler in den physikalischen Messungen zurückgeführt werden, sondern müssen ihren Grund in ungenügender chemischer Reinheit der Gase haben. So sind z. B. die von Loria[1]) gefundenen Brechungswerte oft niedriger als die bei späteren genauen Untersuchungen gefundenen. Dagegen hat Stuckert[2]) offenbar mit gut gereinigten Gasen gearbeitet. Er hat aber keine hinreichende Meßgenauigkeit erreicht, um die Form der Dispersionskurven finden zu können. Die Fehler der absoluten Messungen scheinen klein zu sein.

Von Tausz und Hornung[3]) liegen zwar sehr genaue Messungen vor. Diese bezwecken wohl aber in erster Linie eine Bestimmung der Absolutwerte der Lichtbrechung, da die Verfasser es sich zum Verdienst anrechnen, daß die Bestimmungen für die verschiedenen Wellenlängen voneinander unabhängig ausgeführt worden sind. Sie schreiben freilich: „Für die genaue Festlegung von Dispersionskurven ist jedoch die direkte Bestimmungsmethode den indirekten vorzuziehen, denn bei den letzteren

[1]) St. Loria, Ann. d. Phys. **29**, 605, 1909.
[2]) L. Stuckert, ZS. f. Elektrochem. **16**, 37, 1910.
[3]) J. Tausz u. G. Hornung, ZS. f. techn. Phys. **8**, 338, 1927.

ist der Fehler einer einmaligen Messung für den ganzen Dispersionsverlauf ausschlaggebend, während die direkte Messung der Dispersion sich aus einer Summe von Einzelmessungen zusammensetzt, die voneinander unabhängig sind und deshalb den Meßfehler verkleinern." Dies trifft aber für die Kochsche, von mir benutzte Methode nicht zu. Es ist einleuchtend, daß bei der direkten Methode die Fehler in den einzelnen Druck- und Temperaturmessungen den Verlauf der Dispersionskurve fälschen können. Bei der Kochschen Methode dagegen beeinflussen diese Messungen die Kurve gar nicht. Die Bestimmung der Zahl der gewanderten Streifen ist auch keine im eigentlichen Sinne relative. Aus der Beobachtung der bei der Standardlinie verschobenen Streifen werden ja nur die Ordnungszahlen der anderen Streifen berechnet. Hier ist kein Irrtum möglich. Die Bruchteile werden für jede Linie direkt gemessen. Es gibt also keinen Fehler einer einmaligen Messung, der auf den ganzen Dispersionsverlauf Einfluß hat. Daraus folgt, daß man zur Standardlinie die am leichtesten zu beobachtende Linie wählen kann, wenn sie auch nicht auf der photographischen Platte ein besonders scharfes Bild gibt. Obwohl die von mir aufgestellten Formeln sich über ein weitaus größeres Spektralbereich erstrecken, ist die von mir erreichte Genauigkeit der relativen Bestimmungen fünfmal so groß wie die von Tausz und Hornung angegebene. Natürlicherweise sind die Abweichungen doch zu klein, um bei einer graphischen Darstellung hervorzutreten. Daraus erklärt sich, daß Tausz und Hornung, die auch einige anorganische Gase untersucht haben, hier meistens eine vollständige Übereinstimmung zwischen ihren Kurven und den früher von J. Koch gegebenen finden.

Es scheint mir, daß die nächstliegende Aufgabe innerhalb dieses Gebietes eine umfassende und genaue experimentelle Durchforschung möglichst vollkommen gereinigter Gase ist. Es ist mir deshalb daran gelegen, bei der Darstellung der verschiedenen Gase Methoden zu benutzen, die das Gas bereits möglichst rein liefern, und trotzdem nachher noch eine sorgfältige Reinigung vorzunehmen. Schlauchverbindungen wurden gänzlich vermieden. Statt dessen wurden die Glasröhren durch Zusammenblasen vereinigt. Das Gas kam nur mit Glas (Quarz), Quecksilber, der Gasometerflüssigkeit und natürlich den Reinigungsmitteln in Berührung. Der Apparat konnte monatelang mit gutem Vakuum stehen. Bevor ein neues Gas dargestellt wurde, erneuerte ich die Flüssigkeiten im Gasometer und in den Waschflaschen. Nachher wurde der ganze Apparat mehrmals durchgespült und ausgepumpt. Die ganze Gasmenge wurde zunächst durch fraktionierte Destillation mit flüssiger Luft gereinigt und in den Gasometer zurück-

geleitet. Vor jeder Messung wurde eine genügende Gasmenge wieder fraktioniert und dann direkt in die Interferometerröhre getrieben. Dann wurde das ganze sich selbst überlassen, bis Temperaturgleichgewicht eingetreten war.

Es wurde keine störende Absorption des Gases bemerkt. Auch wenn der Apparat, nachdem die Hälfte der Druckänderungen bewirkt worden war, bis zum nächsten Tag ruhte, war keine Verschiebung der Streifen zu sehen.

Bei der Darstellung der Gase bin ich den Hinweisen in dem Handbuch von Thiede und Richter[1]) gefolgt. Als Lichtquelle wurde eine Quarz-Quecksilberlampe benutzt. Die mittlere Temperatur betrug 20,0° C. Für die Temperaturreduktion wurde $\alpha = 0{,}003670$ gesetzt.

In einer früheren Arbeit[2]) habe ich die Dispersion in Methan untersucht. Das Gas wurde nur durch chemische Mittel gereinigt. Deshalb werde ich späterhin die hierauf bezüglichen Ergebnisse nachprüfen.

Äthan. Das Gas wurde in einem Glaskolben von 300 cm³ dargestellt, der durch ein Ansatzrohr in üblicher Weise mit der Glasapparatur zusammengeblasen war. Zuerst wurde der Kolben mit frischem Natriumdraht gefüllt und unter Vakuum gesetzt. Über Phosphorpentoxyd getrocknete Luft wurde im Laufe des Tages einige Male eingelassen und wieder ausgepumpt. Dann ließ ich trockenes Äthylcyanid (Kahlbaum) langsam zutropfen. Es entwickelte sich unmittelbar Äthan, das durch zwei Waschflaschen mit starker Kalilauge und zwei solche mit konzentrierter Schwefelsäure strömte und im Gasometer aufgefangen wurde. Vor Wasserdampf aus dem Gasometer wurde der Apparat durch ein Rohr mit festem Kali geschützt und die Interferometerröhre in ähnlicher Weise durch ein Rohr mit Phosphorpentoxyd. Zuletzt wurde das Gas mehreren sorgfältigen Destillationen unterworfen.

Die Wanderung der Interferenzstreifen wurde für die grüne Quecksilberlinie λ 5462 beobachtet. Eine Druckänderung von 190 mm Hg entsprach 312 Streifen. Die Länge der Interferometerröhre betrug ungefähr 950 mm. Später wurde das Auspumpen des Gases in acht Intervallen vorgenommen und jedesmal 156 Streifen gezählt. Nach Anbringen sämtlicher Korrektionen, also auch für Nichtproportionalität zwischen

---

[1]) E. Thiede u. Fr. Richter, Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie, Bd. IV, S. 94.

[2]) S. Friberg, ZS. f. Phys. **41**, 378, 1927.

Druck und Brechung, ergab sich als Wert des Brechungsindex für λ 5462 Å bei 0° C und 760 mm Hg

$$n = 1{,}00077045.$$

Das Resultat der indirekten Messungen zeigt Tabelle 1. Darin enthält die erste Spalte die Wellenlängen, die zweite die Verhältnisse zwischen der Anzahl der verschobenen Interferenzstreifen, die dritte die hieraus berechneten Brechungsindizes. Die Spektrallinien sind wo möglich aus der zweiten Nebenserie des Quecksilbers gewählt. Die Vakuumwellenlängen (λ) sind nach Fowler[1]) berechnet und in Ångström angegeben.

Tabelle 1.

λ	s	$(n-1)\cdot 10^8$	λ	s	$(n-1)\cdot 10^8$
5792,26	9 404,4	76 834	2753,59	21 579,5	83 813
5462,25	10 000	77 045	2675,78	22 370,1	84 429
4917,41	11 179,5	77 541	2577,06	23 465,5	85 296
4109,23	13 572,8	78 669	2464,80	24 872,9	86 473
3342,44	17 117,0	80 698	2447,64	25 105,0	86 672
2926,26	20 027,0	82 661	2346,15	26 582,4	87 967
2894,45	20 295,5	82 859	2302,80	27 275,0	88 592
2760,51	21 513,1	83 765			

In der Cauchyschen Dispersionsformel sind die Konstanten aus den für die Linien λ 5462 und λ 2448 gefundenen Werten der Brechungsindizes berechnet:

$$y = \frac{2}{3}\,\frac{n^2+2}{n^2-1} = 1334{,}33 - 10{,}807\cdot 10^{-8}\,\lambda^{-2}. \qquad (1)$$

Aus den Differenzen zwischen berechneten und beobachteten Werten wird eine vierkonstantige Formel ermittelt:

$$\frac{1}{y} = \frac{200\,355\cdot 10^{-7}}{72{,}2582 - 10^{-8}\,\lambda^{-2}} + \frac{1\,229\,245\cdot 10^{-7}}{259{,}6137 - 10^{-8}\,\lambda^{-2}}. \qquad (2)$$

Die Abweichungen sind hier außerordentlich klein.

Die Eigenwellenlängen würden also etwa 1176 und 621 Å betragen. Die Rückwirkung der ultraroten Eigenperioden ist demnach ganz unmerklich, was sich auch voraussehen ließ.

Messungen der Dispersion in Äthan sind früher von Loria[2]) und von Stuckert[3]) vorgenommen worden. Nur die Ergebnisse von Stuckert

[1]) A. Fowler, Report on series in line spectra, London 1922.
[2]) St. Loria, a. a. O.
[3]) L. Stuckert, a. a. O.

Tabelle 2.

λ	γ beob.	γ berechnet nach			
		Formel (1)	Differenz	Formel (2)	Differenz
5792,26	1301,68	1302,12	— 0,44	1301,75	— 0,07
5462,25	1298,11	1298,11	—	1297,95	+ 0,16
4917,41	1289,81	1289,64	+ 0,17	1289,88	— 0,07
4109,23	1271,32	1270,33	0,99	1271,34	— 0,02
3342,44	1239,36	1237,60	1,76	1239,34	+ 0,02
2926,26	1209,92	1208,12	1,80	1209,89	+ 0,03
2894,45	1207,05	1205,33	1,72	1207,07	— 0,02
2760,51	1193,98	1192,51	1,47	1194,02	— 0,04
2753,59	1193,29	1191,80	1,49	1193,29	· 0,00
2675,78	1184,60	1183,39	1,21	1184,66	— 0,06
2577,06	1172,57	1171,60	0,97	1172,46	+ 0,11
2464,80	1156,60	1156,44	0,16	1156,58	+ 0,02
2447,64	1153,94	1153,94	—	1153,94	0,00
2346,15	1136,95	1138,00	— 1,05	1136,98	— 0,03
2302,80	1128,94	1130,54	1,60	1128,96	— 0,02

sind mit den meinigen vergleichbar, da Loria nicht das Gas durch fraktionierte Destillation gereinigt hat, was jedoch unzweifelhaft nötig ist. In Tabelle 3 sind die von Stuckert gefundenen (extremen) und die aus Formel (2) berechneten Werte zusammengestellt.

Tabelle 3.

λ	$(n-1)\cdot 10^7$	
	Formel (2)	Stuckert
6710	7637	7618—7643
5462	7705	7680—7703
4360	7824	7818—7830

Die Übereinstimmung ist so gut, wie es die verschiedene Genauigkeit unserer Messungen gestattet, obwohl die rote Lithiumlinie erheblich außerhalb des von mir untersuchten Gebietes fällt.

Propan. Das Gas wurde in entsprechender Weise wie Äthan aus Propylcyanid und Natrium dargestellt und in gleicher Weise gereinigt.

In jedem der acht Druckintervalle wurden für λ 5462 ungefähr 222 Streifen gezählt. Als Resultat der direkten Bestimmungen habe ich für diese Wellenlänge den Wert

$$n = 1{,}001\,10208$$

erhalten. Meines Wissens gibt es keine früheren Messungen der Dispersion in Propan.

Tabelle 4.

λ	ε	$(n-1)\cdot 10^8$	λ	ε	$(n-1)\cdot 10^8$
5792,26	9 402,5	109 884	2753,59	21 636,0	120 204
5462,25	10 000	110 208	2675,78	22 434,5	121 118
4917,41	11 180,5	110 928	2577,06	23 545,0	122 424
4109,23	13 580,4	112 594	2464,80	24 969,5	124 175
3342,44	17 139,1	115 583	2447,64	25 205,9	124 478
2926,26	20 069,6	118 493	2346,15	26 705,6	126 415
2894,45	20 339,3	118 780	2302,80	27 407,5	127 341
2760,51	21 569,1	120 133			

Die indirekten Messungen zeigt Tabelle 4. Aus den entsprechenden Wertepaaren berechnet sich wie für Äthan die zweikonstantige Dispersionsformel:

$$y = \frac{2}{3}\,\frac{n^2+2}{n^2-1} = 933{,}68 - 7{,}798\cdot 10^{-8}\,\lambda^{-2}. \qquad (3)$$

Die vierkonstantige Formel, die eine vorzügliche Übereinstimmung mit den Beobachtungen zeigt, lautet:

$$\frac{1}{y} = \frac{437\,475\cdot 10^{-7}}{77{,}760 - 10^{-8}\,\lambda^{-2}} + \frac{2\,577\,232\cdot 10^{-7}}{504{,}731 - 10^{-8}\,\lambda^{-2}}. \qquad (4)$$

Dies entspricht zwei ultravioletten Eigenperioden mit den Wellenlängen etwa 1134 und 445 Å. Die beobachteten und die nach den Formeln berechneten Werte sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5.

λ	y beob.	y berechnet nach			
		Formel (3)	Differenz	Formel (4)	Differenz
5792,26	910,22	910,44	− 0,22	910,19	+ 0,03
5462,25	907,54	907,54	-	907,47	+ 0,07
4917,41	901,65	901,43	+ 0,22	901,69	− 0,04
4109,23	888,31	887,50	0,81	888,37	− 0,06
3342,44	865,35	863,88	1,47	865,34	+ 0,01
2926,26	844,10	842,61	1,49	844,08	+ 0,02
2894,45	842,06	840,60	1,46	842,04	+ 0,02
2760,51	832,58	831,35	1,23	832,60	− 0,02
2753,59	832,09	830,84	1,25	832,07	+ 0,02
2675,78	825,81	824,77	1,04	825,82	− 0,01
2577,06	817,00	816,26	0,74	816,99	+ 0,01
2464,80	805,48	805,32	0,16	805,48	0,00
2447,64	803,52	803,52	—	803,57	− 0,05
2346,15	791,21	792,01	− 0,80	791,27	− 0,06
2302,80	785,46	786,63	1,17	785,45	+ 0,01

Für λ 5462 erhält man für die ersten drei Glieder der Methanreihe Werte, die aus der Tabelle 6 ersichtlich sind.

Tabelle 6.

λ	$(n-1)\cdot 10^6$				
	Methan	Differenz	Äthan	Differenz	Propan
5462	442	328	770	332	1102

Wie man erkennt, sind die Differenzen einander nahezu gleich. Auf diese und ähnliche Fragen werde ich aber zurückkommen, nachdem ich mehr experimentelles Material gesammelt haben werde.

Als ich nach einigen Jahren Aufenthalt wieder in die Lage kam, mich experimenteller Arbeit zu widmen, richtete der Vorstand des hiesigen Physikalischen Instituts, Herr Professor Dr. John Koch, gütigst meine Aufmerksamkeit auf verschiedene Aufgaben, die im Gebiete der Dispersion in gasförmigen Körpern auf die experimentelle Durchforschung warten, und diskutierte sie mit mir. Es wurde verabredet, daß ich die Dispersion im sichtbaren und ultravioletten Spektrum in möglichst vielen gasförmigen Kohlenwasserstoffen messen und etwaigen Regelmäßigkeiten nachspüren sollte. Diese vorläufige Mitteilung enthält die ersten Ergebnisse. Für diese Anregung und für die vielseitige Unterstützung meiner Arbeit spreche ich meinen aufrichtigsten Dank aus.

Lund, Fysiska Institutionen, Juli 1931.

Über Resonanzerscheinungen bei Frequenzteilung.

Von **L. Mandelstam** in Moskau und **N. Papalexi** in Leningrad.

Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 13. August 1931.)

Es wird theoretisch gezeigt, daß in einem rückgekoppelten Kondensatorkreis bei bestimmter Wahl der Parameter Schwingungen erregt werden können, deren Grundperiode N-mal so groß ist wie die Periode der erregenden Kraft (Teilfrequenzschwingungen). — Es wird die Amplitude dieser Schwingungen als Funktion der Amplitude der erregenden Kraft und der Verstimmung (Resonanzkurve zweiter Art) genähert berechnet und der Verlauf dieser Kurven bei spezieller Form der Röhrenkennlinie diskutiert. — Es zeigt sich, daß Teilfrequenzschwingungen nur dann erregt werden, wenn: 1. Die Amplitude der erregenden Kraft gewissen Ungleichungen genügt. 2. Die Verstimmung innerhalb eines definierten (engen) Frequenzbereichs liegt, dessen Größe von der Amplitude der äußeren elektromotorischen Kraft wesentlich abhängt. — Es wird darauf hingewiesen, daß die Resultate sich technisch verwenden lassen. — Es wird über Versuche berichtet, deren Ergebnisse mit den theoretischen Resultaten qualitativ im Einklang stehen.

Einleitung. Das Verhalten nichtlinearer schwingungsfähiger Systeme unter der Einwirkung einer äußeren periodischen Kraft unterscheidet sich bekanntlich wesentlich von dem Verhalten linearer Systeme. Es liegen darüber bereits viele Untersuchungen sowohl theoretischer wie auch experimenteller Natur vor. Diesbezügliche Fragen sind sehr mannigfaltig. Es gehören hierher z. B. nichtlineare konservative Systeme (Pendel mit großen Ausschlägen), nichtkonservative Systeme mit nichtlinearem Reibungsgesetz usw. Wir wollen uns im folgenden auf eine besondere Klasse nichtkonservativer Systeme beschränken, die dadurch charakterisiert werden können, daß die Möglichkeit besteht, sie durch eine stetige Veränderung der Parameter auch ohne Einwirkung einer äußeren Kraft in eine unstabile Lage zu überführen und dauernde (ungedämpfte) Schwingungen ausführen zu lassen. Diese Klasse von Systemen hat bekanntlich eine hervorragende Bedeutung insbesondere auf dem Gebiet der elektrischen Schwingungen erhalten. Hierher gehören z. B. Elektronenröhrenschaltungen mit sogenannter Rückkopplung. Als einfachste Repräsentanten dieser Klasse seien der rückgekoppelte Sender bzw. das Audion genannt. Soweit es sich um die eingangs erwähnte Frage handelt, konzentrierte sich das Interesse bisher hauptsächlich auf das Verhalten solcher Systeme in der Nähe der Resonanz, d. h. der ungefähren Gleichheit der Periode der ein-

wirkenden Kraft und der Eigenperiode. Im Falle, daß das System bereits selbsterregt ist, sind auch die sogenannten „Schwebungslösungen“[1]) behandelt worden. Die periodischen Erscheinungen dagegen, die eintreten, falls die Frequenz der erregenden Kraft ein Vielfaches der Eigenfrequenz des Systems ist, sind unseres Wissens nur wenig untersucht worden. Koga[2]) und andere haben gezeigt, daß, falls man auf einen bereits selbsterregten Röhrengenerator mit einer äußeren sinusförmigen elektromotorischen Kraft (EMK) einwirkt, deren Frequenz nahezu gleich einem Vielfachen der Eigenfrequenz des Generators ist, die Schwingungen desselben zwangsweise sich auf den entsprechenden Unterton der einwirkenden Frequenz einstellen. Schon früher hatten van der Pol und van der Mark[3]) entsprechende Versuche mit sogenannten „Relaxationssystemen“ beschrieben. Es handelt sich bei diesen Versuchen offenbar um eine Erscheinung, welche, wie die Autoren selbst angeben, als eine Verallgemeinerung des bekannten „Mitnahmeeffektes“ gelten kann. Eine strengere Theorie dieser Erscheinung liegt aber, wie es scheint, nicht vor. Im folgenden wollen wir die Frage über das Verhalten solcher nichtlinearen schwingungsfähigen Systeme unter der Einwirkung von periodischen Kräften untersuchen, deren Frequenz gleich oder nahezu gleich einem Vielfachen der Eigenfrequenz des Systems ist. Insbesondere wollen wir die Fälle betrachten, bei welchen das System sich in einer stabilen Lage befindet, d. h. nicht selbst angefacht ist[4]). Die dabei eintretenden Erscheinungen unterscheiden sich ganz wesentlich von den gewöhnlichen Resonanzerscheinungen. Bezeichnet man auch hier die Kurven, welche die Abhängigkeit der Amplitude der erregten Schwingungen von der „Verstimmung“ darstellen, als „Resonanzkurven zweiter Art“, so zeigen diese Kurven einen sehr charakteristischen und von den gewöhnlichen Resonanzkurven ganz abweichenden Verlauf. Der Verlauf dieser Kurven läßt vermuten, daß die Erscheinung auch für Anwendung in der Radiotechnik von Nutzen sein kann.

Es sei hier bemerkt, daß auch Groszkowski[5]) das Auftreten von Schwingungen mit der halben Frequenz der erregenden Kraft bei nicht selbsterregten schwingungsfähigen Systemen erwähnt.

---

[1]) B. van der Pol, Phil. Mag. **3**, 65, 1927; F. Ollendorf, Arch. f. Elektrot. **16**, 280, 1926.

[2]) I. Koga, Proc. Inst. Radio Eng. **15**, 669, 1927.

[3]) B. van der Pol u. M. J. van der Mark, Nature, September 1927.

[4]) Über diesbezügliche Versuche hat einer von uns auf der allrussischen Physikerversammlung in Odessa im August 1930 vorgetragen.

[5]) J. Groszkowski, Proc. Inst. Radio Eng. **18**, 1960, 1930.

Im ersten Teil dieser Mitteilung soll die Theorie der Erscheinung für einen einfachen schematischen Fall durchgeführt werden. Im zweiten Teil berichten wir über einige diesbezüglichen Versuche.

Theoretischer Teil.

§ 1. Wir betrachten einen rückgekoppelten Generator (Fig. 1), auf den eine sinusförmige EMK von der Frequenz ω wirkt. Der Kondensatorkreis sei an sich sehr wenig gedämpft. Zur Vereinfachung der Rechnung wollen wir weiter annehmen, daß man von Gitterstrom (Elektronen- und Verschiebungsstrom) absehen darf. Für den Strom i (vgl. Fig. 1) gilt dann die Differentialgleichung:

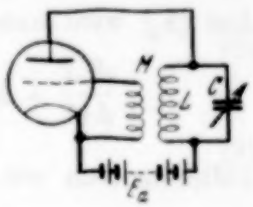


Fig. 1.

$$CL\frac{d^2i}{dt^2} + CR\frac{di}{dt} + i = i_a + C\frac{dE}{dt}, \qquad (1)$$

wo

$$i_a = f_0(V_s) \qquad (2)$$

die Röhrenkennlinie bedeutet. V_s ist die Steuerspannung und $E = E_0 \sin \omega t$ die äußere EMK.

Für die weitere Rechnung wollen wir die Gleichung (1) auf eine bequemere Form bringen. Dividiert man (1) durch $CL\frac{\omega^2}{r^2} = \frac{\omega^2}{r^2\omega_0^2}$ und führt die Bezeichnungen ein

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\omega}{n}t = \tau, \quad \frac{nR}{\omega L} = 2\vartheta, \\ &J = \frac{i}{I_0}, \quad J_a = \frac{i_a}{I_0}, \quad Q_0 = \frac{nE_0}{\omega L I_0}, \end{aligned}\right\} \qquad (3$$

wo I_0 weiter unten näher definiert wird und n eine ganze Zahl bedeutet, so bekommt man:

$$\frac{d^2J}{d\tau^2} + 2\vartheta\frac{dJ}{d\tau} + \frac{n^2\omega_0^2}{\omega^2}J = \frac{n^2\omega_0^2}{\omega^2}J_a + Q_0\cos n\tau. \qquad (1_1)$$

Es ist zweckmäßig, auch die auftretenden Spannungen, wie z. B. V_s auf eine konstante Spannung V_0 zu beziehen, deren Größe man nach den jeweiligen Bedingungen entsprechend wählen wird. Damit werden die Zahlenrechnungen vereinfacht. I_0 kann man zweckmäßig mit V_0 durch die Beziehung

$$V_0 = M_r\frac{\omega}{n}I_0$$

verknüpfen, wo

$$M_r = M - DL,$$

wobei M den wechselseitigen Induktionskoeffizient, L den Selbstinduktionskoeffizient der Schwingungskreisspule und D den Durchgriff der Elektronenröhre bedeuten. Dann wird

$$\frac{V_s}{V_0} = \frac{(M - DL)\frac{di}{dt}}{V_0} = \frac{dJ}{d\tau}$$

und die Röhrenkennlinie erhält eine bequemere „dimensionslose" Form:

$$J_a = f_1\left(\frac{dJ}{d\tau}\right). \tag{2_1}$$

Aus (1_1) wird nun:

$$\frac{d^2J}{d\tau^2} + 2\vartheta\frac{dJ}{d\tau} + \frac{n^2\omega_0^2}{\omega^2}J = \frac{n^2\omega_0^2}{\omega^2}f_1\left(\frac{dJ}{d\tau}\right) + Q_0\cos n\tau. \tag{1_2}$$

Differenzieren wir nun (1_2) nach τ und setzen

$$\frac{dJ}{d\tau} = x, \quad \frac{n^2\omega_0^2}{\omega^2}f_1\left(\frac{dJ}{d\tau}\right) - 2\vartheta\frac{dJ}{d\tau} = F(x) \tag{4}$$

und

$$\lambda_0 = -nQ_0, \quad \frac{\omega^2 - n^2\omega_0^2}{n^2\omega_0^2} = \xi, \tag{4_1}$$

so erhalten wir schließlich:

$$\frac{d^2x}{d\tau^2} + x = F'(x)\frac{dx}{d\tau} + \frac{n^2\omega_0^2}{\omega^2}\xi\cdot x + \lambda_0\sin n\tau. \tag{5}$$

In allen praktisch wichtigen Fällen bleibt einerseits der Wert von $F'(x)\dot{x}$ für alle vorkommenden Werte von x klein gegen 1; andererseits treten die charakteristischen Erscheinungen, die wir untersuchen wollen, nur in unmittelbarer Umgebung der „Resonanz", d. h. bei kleinen Werten der „Verstimmung" ξ auf. Wir tragen diesem Umstand Rechnung, indem wir setzen:

$$F'(x)\dot{x} + \frac{n^2\omega_0^2}{\omega^2}\xi\cdot x = \mu f(x, \dot{x}), \tag{6}$$

wo μ klein gegen 1 ($\mu \ll 1$) ist.

Die zu untersuchende Gleichung hat also definitiv die Form:

$$\ddot{x} + x = \mu f(x, \dot{x}) + \lambda_0\sin n\tau. \tag{7}$$

Es handelt sich nun zunächst darum, festzustellen, ob und wann periodische Lösungen von (7) mit der kleinsten Periode 2π existieren. Sodann entsteht die Frage nach der (angenäherten) Berechnung dieser Lösungen und ihrer Stabilität. Schließlich soll der physikalische Inhalt der Lösungen diskutiert werden.

§ 2. Allgemeine Betrachtungen. Wir knüpfen an die von Poincaré in den „Méthodes nouvelles de la mécanique céleste" zur Aufsuchung von periodischen Lösungen angegebenen Methoden an[1]).

Die Funktion $f(x, \dot{x})$, von der wir annehmen, daß sie eine analytische Funktion ist, wollen wir zunächst nicht spezialisieren. Somit werden die Resultate dieses Teiles ihre Gültigkeit auch für andere elektrische Systeme, als die hier zugrunde gelegten, behalten. Daß auch verschiedene mechanische Probleme auf dieselben Gleichungen führen, braucht nicht besonders hervorgehoben zu werden. Wir formen zunächst die Gleichung (7) etwas um, indem wir setzen:

$$z = x + \frac{\lambda_0}{1 - n^2} \sin n\tau. \tag{8}$$

Es sei ferner

$$\left.\begin{aligned} u &= \dot{z} \cos \tau + z \sin \tau, \\ v &= \dot{z} \sin \tau - z \cos \tau. \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Für u und v bekommt man dann

$$\left.\begin{aligned} \dot{u} &= \mu\, \psi(u, v, \tau) \cos \tau, \\ \dot{v} &= \mu\, \psi(u, v, \tau) \sin \tau, \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

wo

$$\psi(u,v,\tau) = f\left(u\sin\tau - v\cos\tau - \frac{\lambda_0}{1-n^2}\sin\tau,\ u\cos\tau + v\sin\tau - \frac{n\lambda_0}{1-n^2}\cos n\tau\right) \tag{11}$$

$\psi(u, v, \tau)$ ist in bezug auf τ periodisch mit der Periode 2π.

Wir greifen irgendeine Lösung von (10) für $\mu = 0$ heraus. Sie sei:

$$\begin{aligned} u_0 &= a, \\ v_0 &= b, \end{aligned}$$

wo a und b bestimmte Konstanten sind. Es sei weiter u, v eine Lösung von (10) für $\mu \neq 0$, die der Bedingung genügt:

$$\left.\begin{aligned} u_{\tau=0} &= a + \alpha, \\ v_{\tau=0} &= b + \beta. \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Nach einem bekannten Theorem[2]) läßt sich diese Lösung bei genügend kleinen μ, α und β in eine Potenzreihe nach μ, α und β entwickeln.

---

[1]) H. Poincaré, Méthodes nouvelles de la mécanique céleste Tome **1**, S. 79, 1892. Für die Anwendung auf elektrische Schwingungssysteme siehe A. Andronow u. A. Witt, Zur mathematischen Theorie des Mitnehmens, Journ. Appl. Phys. **12**, 1930 (russisch).

[2]) Siehe z. B. L. Bieberbach, Theorie der Differentialgleichungen, S. 39—41, 1926.

Es ist also

$$u = a + \alpha + \mu C + \mu\alpha D_1(\tau) + \mu\beta E_1(\tau) + \mu^2 G_1(\tau) \qquad (13_1)$$

+ Glieder von höherer Ordnung, die μ als Faktor enthalten;

$$v = b + \beta + \mu D + \mu\alpha D_2(\tau) + \mu\beta E_2(\tau) + \mu^2 G_2(\tau) \qquad (13_2)$$

+ Glieder von höherer Ordnung, die μ als Faktor enthalten.

Daß die in (13_1), (13_2) nicht ausgeschriebenen Glieder sämtlich μ als Faktor enthalten, folgt daraus, daß für $\mu = 0$ die rechtsstehenden Potenzreihen sich auf $u = a + \alpha$, $v = b + \beta$ reduzieren müssen, wie man es aus (10) und (12) sofort ersieht. Setzt man diese Lösungen in (10) ein und vergleicht die Koeffizienten bei entsprechenden Potenzen von μ, $\mu\alpha$ und $\mu\beta$, so erhält man folgende Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} \frac{dC}{d\tau} &= \psi(a, b, \tau)\cos\tau, \\ \frac{dD}{d\tau} &= \psi(a, b, \tau)\sin\tau \end{aligned}\right\} \qquad (14)$$

mit den Anfangsbedingungen

$$C = 0, \qquad D = 0 \qquad \text{für } \tau = 0,$$

d. h.

$$\left.\begin{aligned} C &= \int_0^\tau \psi(a, b, \tau)\cos\tau\, d\tau, \\ D &= \int_0^\tau \psi(a, b, \tau)\sin\tau\, d\tau. \end{aligned}\right\} \qquad (15)$$

In ähnlicher Weise bekommt man

$$\left.\begin{aligned} D_1(\tau) &= \int_0^\tau \left[\frac{\partial\psi}{\partial u}\right]\cos\tau\, d\tau, \quad E_1(\tau) = \int_0^\tau \left[\frac{\partial\psi}{dv}\right]\cos\tau\, d\tau, \\ D_2(\tau) &= \int_0^\tau \left[\frac{\partial\psi}{\partial u}\right]\sin\tau\, d\tau, \quad E_2(\tau) = \int_0^\tau \left[\frac{\partial\psi}{\partial v}\right]\sin\tau\, d\tau. \end{aligned}\right\} \qquad (16)$$

Hier bedeuten die Klammern $\left[\frac{\partial\psi}{\partial u}\right]$, daß man in $\frac{\partial\psi}{\partial u}$ usw. $\mu = 0$, $\alpha = 0$, $\beta = 0$ setzen muß.

u und v sind periodisch mit der Periode 2π, falls:

und

$$\left.\begin{aligned} u(2\pi) - u(0) &= 0 \\ v(2\pi) - v(0) &= 0, \end{aligned}\right| \qquad (17)$$

weil $\psi(u, v, \tau)$ diese Periode in bezug auf τ hat. Die Frage reduziert sich somit darauf, ob man bei jedem vorgegebenen genügend kleinen μ, α und β so bestimmen kann, daß die Gleichungen (17) befriedigt sind. Aus (13) sieht man sofort, daß dies nur dann möglich ist, wenn

$$C(2\pi) = D(2\pi) = 0. \tag{18}$$

Das liefert ein System von zwei i. A. transzedenten Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} C(2\pi) &= \int_0^{2\pi} \psi(a, b, \tau) \cos\tau \, d\tau = 0, \\ D(2\pi) &= \int_0^{2\pi} \psi(a, b, \tau) \sin\tau \, d\tau = 0, \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

woraus sich a und b ergeben. Hat (19) reelle Lösungen, so entsteht die weitere Frage, ob man durch passende Wahl von α und β die Gleichungen

$$\begin{aligned} \mu\alpha D_1(2\pi) + \mu\beta E_1(2\pi) + \mu^2 G_1(2\pi) + \cdots &= 0, \\ \mu\alpha D_2(2\pi) + \mu\beta E_2(2\pi) + \mu^2 G_2(2\pi) + \cdots &= 0 \end{aligned}$$

befriedigen kann. Wegen (12) sind $D_1(0) = D_2(0) = \cdots = 0$. Die linken Seiten lassen sich durch μ kürzen. Für $\mu = 0$ werden die daraus entstehenden Gleichungen durch α und β befriedigt. Sie haben also für $\mu \neq 0$ und genügend klein sicher eine eindeutig bestimmte Lösung, falls die Determinante

$$\Delta = \begin{vmatrix} D_1(2\pi), & E_1(2\pi), \\ D_2(2\pi), & E_2(2\pi) \end{vmatrix} \neq 0 \tag{20}$$

ist. Diese Determinante kann sofort aus (16) berechnet werden, denn es stehen rechts in (16) bekannte Zeitfunktionen; a und b sind aus (19) zu entnehmen.

§ 3. Greifen wir auf die ursprüngliche Variable zurück, so haben wir das Resultat.

Die Gleichung (7) hat für genügend kleine μ periodische Lösungen von der Periode 2π, sobald die transzendenten bzw. algebraischen Gleichungen (19) reelle Lösungen zulassen und die Determinante (20) von Null verschieden ist.

Diese Lösung läßt sich in eine konvergente Potenzreihe nach μ entwickeln[1]). Das erste Glied dieser Entwicklung ist

$$x = a \sin\tau - b\cos\tau - \frac{\lambda_0}{1 - n^2} \sin n\tau. \tag{21}$$

[1]) Auf die Größe des Konvergenzkreises gehen wir hier nicht näher ein

Wir wollen (21) als die „*nullte*" Näherung der Lösung von (7) bezeichnen. Für die meisten Anwendungen genügt diese Annäherung. Weitere Glieder der Lösung von der Ordnung μ, μ^2 usf. lassen sich durch sukzessive Approximation bestimmen.

Das Vorangehende läßt sich kurz folgendermaßen zusammenfassen. Aus der doppelt unendlichen Schar der periodischen Lösungen der linearisierten Gleichung (7), d. h. der linearen Gleichung, die man aus (7) bekommt, falls man $\mu = 0$ setzt, wird durch die Bedingungen (19) für a und b eine Lösung herausgegriffen. Es ist gezeigt worden, daß die Gleichung (7) für genügend kleine μ im allgemeinen eine periodische Lösung hat, welche der Lösung (21) benachbart ist, d. h. sich von ihr nur durch Glieder höchstens von der Größenordnung μ unterscheidet. Deshalb scheint uns die Bezeichnung für (21) als *nullte* Näherung angebracht zu sein.

Gegenüber dem von Poincaré behandelten Fall (l. c.) ist unsere Aufgabe als „entarteter Fall" zu betrachten. Daß solche Fälle eintreten können, hat bereits Poincaré erwähnt[1]). Es liegen hier die Verhältnisse ähnlich wie im Falle linearer Probleme beim Vorhandensein mehrfacher Eigenwerte[2]).

Wir wollen noch folgendes bemerken: setzt man von vornherein voraus, daß eine periodische Lösung von (7) von der Periode 2π existiert, so wird man auf (19) und (21) unmittelbar geführt dadurch, daß man in (7) die Koeffizienten der entsprechenden Glieder der Fourierzerlegung gleich Null setzt. Es schien uns aber wesentlich zu sein, eben die Existenz solcher Lösung nachzuweisen und die Bedingungen, unter denen sie auftreten können, näher anzugeben.

§ 4. Stabilität der Lösungen. Hat das Gleichungssystem (19) mehrere reelle von Null verschiedene Lösungen, so sind eben mehrere periodische Lösungen vorhanden. Wir wollen, wenn die Lösungen von (19) von Null verschieden sind, die entsprechenden Lösungen von (7) als *Hauptlösungen* bezeichnen. Gleichungen (19) werden immer auch durch $a = 0$, $b = 0$ befriedigt. Dann reduziert sich unsere genäherte Lösung auf

$$x = -\frac{\lambda_0}{1 - n^2} \sin n\tau. \qquad (21_1)$$

[1]) H. Poincaré, l. c. S. 84.

[2]) Siehe z. B. B. Schrödinger, Abhandlungen zur Wellenmechanik. S. 449, 1927.

Diese Lösung, die also stets vorhanden ist, wollen wir als „*erzwungene Lösung*" bezeichnen[1]).

Nun verbürgt aber die Existenz von periodischen Lösungen noch keineswegs ihre physikalische Realität. Damit die Lösung physikalisch sinnvoll ist, muß sie stabil sein. Wir wollen hier die Bezeichnung stabil im Sinne von Ljapunow[2]) gebrauchen.

Um zu entscheiden, ob eine bestimmte Lösung stabil oder nicht stabil ist, verfährt man wie bekannt folgendermaßen. Man setzt:

$$\left.\begin{aligned} u_1 &= u + \eta, \\ v_1 &= v + \zeta, \end{aligned}\right| \tag{22}$$

wo u und v die zu untersuchenden periodischen Lösungen sind, und bildet die sogenannten „Equations aux variations", d. h. man setzt die Ausdrücke (22) in Gleichung (10) ein, entwickelt nach Potenzen von η und ζ und bricht bei den ersten Potenzen ab. Man bekommt somit das Gleichungssystem

$$\left.\begin{aligned} \frac{d\eta}{d\tau} &= \mu\,\psi'_u \cos\tau\cdot\eta + \mu\,\psi'_v \cos\tau\cdot\zeta, \\ \frac{d\zeta}{d\tau} &= \mu\,\psi'_u \sin\tau\cdot\eta + \mu\,\psi'_v \sin\tau\cdot\zeta. \end{aligned}\right| \tag{23}$$

Das sind lineare Gleichungen für η und ζ mit periodischen Koeffizienten, wobei allerdings ψ'_u und ψ'_v u und v enthalten, die explizite nicht bekannt sind, solange (10) nicht integriert ist. Nun ist bekanntlich die Lösung von (23)

$$\left.\begin{aligned} \eta &= e^{h_1\tau}\,\chi_{11}(\tau) + e^{h_2\tau}\,\chi_{12}(\tau), \\ \zeta &= e^{h_1\tau}\,\chi_{21}(\tau) + e^{h_2\tau}\,\chi_{22}(\tau), \end{aligned}\right| \tag{24}$$

wo die $\chi_{m\,k}$ periodische Funktionen von der Periode 2π bezeichnen.

Nach Ljapunow sind die Lösungen u, v stabil, falls der *reelle* Teil sowohl von h_1 wie von h_2 kleiner als Null ist. Setzt man:

und

$$\left.\begin{aligned} s_1 &= e^{2\pi h_1} \\ s_2 &= e^{2\pi h_2}, \end{aligned}\right| \tag{25}$$

so genügen s_1 und s_2 bekanntlich der charakteristischen Gleichung

$$s^2 + ps + q = 0, \tag{26}$$

wobei p und q sich folgendermaßen finden lassen.

---

[1]) Bei nicht linearen Schwingungssystemen hat die Einteilung in erzwungene und Eigenschwingungen eigentlich keinen Sinn, doch kann diese Bezeichnung „erzwungene" Schwingung hier zu keinem Mißverständnis führen.

[2]) A. Ljapunow, Charkow 1892; siehe auch H. Poincaré, l. c. S. 162.

Es seien η_1 und ζ_1, η_2 und ζ_2 zwei Lösungssysteme der Gleichung (23), und zwar sei

$$\left.\begin{aligned} \eta_1(0) &= 1, \quad & \eta_2(0) &= 0, \\ \zeta_1(0) &= 0, \quad & \zeta_2(0) &= 1, \end{aligned}\right\} \tag{27}$$

dann ist

$$p = -\{\eta_1(2\pi) + \zeta_2(2\pi)\}, \tag{28$_1$}$$

$$q = \begin{vmatrix} \eta_1(2\pi), & \zeta_1(2\pi), \\ \eta_2(2\pi), & \zeta_2(2\pi). \end{vmatrix} \tag{28$_2$}$$

Die Lösung ist offenbar stabil, wenn Mod. $s_1 < 1$ und Mod. $s_2 < 1$ sind. Da in unserem Falle $q > 0$ (wegen 27), so tritt dies ein, falls

$$\left.\begin{aligned} q &< 1 \\ 1 + p + q &> 0 \end{aligned}\right\} \tag{29}$$

und

ist.

Die Elemente der Determinante (28$_2$) sind Funktionen von μ und lassen sich nach μ entwickeln. Für $\mu = 0$ ist

$$q = 1, \qquad 1 + p + q = 0.$$

Um also über die Stabilitätsfrage bei kleinem μ zu entscheiden, müssen wir das Vorzeichen der ersten nicht verschwindenden Ableitung von q und $1 + p + q$ nach μ bestimmen und zwar für $\mu = 0$. Wir erhalten:

$$\left(\frac{\partial q}{\partial \mu}\right)_{\mu=0} = \frac{\partial \eta_1(2\pi)}{\partial \mu} + \frac{\partial \zeta_2(2\pi)}{\partial \mu}. \tag{30$_1$}$$

$$\left(\frac{\partial (1 + p + q)}{\partial \mu}\right)_{\mu=0} = 0. \tag{30$_2$}$$

$$\left(\frac{\partial^2 (1 + p + q)}{\partial \mu^2}\right)_{\mu=0} = 2 \begin{vmatrix} \dfrac{\partial \eta_1(2\pi)}{\partial \mu}, & \dfrac{\partial \zeta_1(2\pi)}{\partial \mu}, \\ \dfrac{\partial \eta_2(2\pi)}{\partial \mu}, & \dfrac{\partial \zeta_2(2\pi)}{\partial \mu}. \end{vmatrix} \tag{30$_3$}$$

Sei nun $\mu \gtrless 0$, was wir ohne Beschränkung der Allgemeinheit annehmen können, so reduzieren sich die Stabilitätsbedingungen auf

$$\left(\frac{\partial \eta_1(2\pi)}{\partial \mu}\right)_{\mu=0} + \left(\frac{\partial \zeta_2(2\pi)}{\partial \mu}\right)_{\mu=0} < 0 \tag{31$_1$}$$

und

$$\begin{vmatrix} \dfrac{\partial \eta_1(2\pi)}{\partial \mu}, & \dfrac{\partial \zeta_1(2\pi)}{\partial \mu}, \\ \dfrac{\partial \eta_2(2\pi)}{\partial \mu}, & \dfrac{\partial \zeta_2(2\pi)}{\partial \mu} \end{vmatrix} > 0; \tag{31$_2$}$$

wegen (23) und (27) ist aber die Determinante [Bedingung (31_2)] identisch mit der Gleichung (20). Sobald also die Kennlinie der Röhre und somit $F(x)$ gegeben ist, ist sowohl die Aufsuchung der periodischen Lösungen, wie die Untersuchung von deren Stabilität auf einfache Quadraturen von bekannten Funktionen zurückgeführt[1]).

§ 5. Spezialisierung von $F(x)$ bzw. $f(x, \dot{x})$. Um den Verlauf der Erscheinung der Resonanz zweiter Art quantitativ verfolgen zu können, ist es zweckmäßig, für $f_0(v_g)$ eine spezielle, möglichst einfache Funktion zu wählen. Als solche nehmen wir ein Polynom fünften Grades:

$$i_a = i_{a_0} + \alpha_0 V_g + \beta_0 V_g^2 + \gamma_0 V_g^3 + \varepsilon_0 V_g^5. \tag{32}$$

Mit dieser schematischen Annahme wird man kaum eine gute quantitative Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment erwarten dürfen. Man kann aber erwarten, daß diese Funktion wenigstens den qualitativen Verlauf und dessen Eigentümlichkeiten wiedergeben wird. Wir nehmen ein Polynom fünften Grades, weil man dann durch Spezialisierung zwei wesentlich verschiedene Fälle umfassen kann. Es ist nämlich bekannt[2]), daß der Fall des sogenannten „weichen" Einsatzes der selbsterregten Schwingungen (also ohne Einwirkung von äußerer Kraft) qualitativ sich wiedergeben läßt, falls man als Kennlinie eine kubische Parabel setzt. Für die Erklärung aber des „harten" Schwingungseinsatzes und der damit verbundenen „Zieherscheinungen" muß das Glied mit der fünften Potenz herangezogen werden[3]). Um die schon ohnehin weitläufigen Rechnungen nicht noch mehr zu komplizieren, ist das Glied mit der vierten Potenz gleich Null gesetzt worden. Außerdem wollen wir im folgenden annehmen, daß die äußere periodische Kraft die doppelte Frequenz des Schwingungskreises hat. Es ist also in den Formeln $n = 2$ zu setzen.

Bringt man i_a in (32) auf die Form

$$J_a = f_1\left(\frac{dJ}{d\tau}\right) = f_1(x),$$

so erhält man

$$J_a = J_{a_0} + \alpha x + \beta x^2 + \gamma x^3 + \varepsilon x^5, \tag{33}$$

woraus $F'(x)$ zu

$$F'(x) = -2\vartheta + \frac{4\omega_0^2}{\omega^2}(\alpha + 2\beta x + 3\gamma x^2 + 5\varepsilon x^4) \tag{34}$$

---

[1]) Die Stabilitätsbedingung (31) läßt sich noch einfacher aus Energiebetrachtungen gewinnen.

[2]) B. van der Pol, Radio Rev. **1**, 701, 1920; s. auch Fußnote 1, S. 224.

[3]) E. V. Appleton u. B. van der Pol, Phil. Mag. **43**, 183, 1922. E. V. Appleton u. W. M. H. Greaves, Phil. Mag. **45**, 410—413, 1923.

wird und
$$f(x, \dot{x}) = (\varkappa + 2x + \gamma_1 x^2 + \varepsilon_1 x^4)\dot{x} + \frac{\xi}{\beta} x. \tag{35}$$

Dabei bedeuten
$$\varkappa = \frac{\alpha - 2\vartheta(1+\xi)}{\beta} = \varkappa_0 - 2\vartheta\frac{\xi}{\beta}, \tag{36}$$
$$\gamma_1 = \frac{3\gamma}{\beta}, \quad \varepsilon_1 = \frac{5\varepsilon}{\beta}, \tag{36_1}$$
$$\xi = \frac{\omega^2 - 4\omega_0^2}{4\omega_0^2}, \tag{36_2}$$
wobei
$$\alpha = \frac{\alpha_0 V_0}{I_0}, \quad \beta = \frac{\beta_0 V_0^2}{I_0}, \quad \gamma = \frac{\gamma_0 V_0^3}{I_0}, \quad \varepsilon = \frac{\varepsilon_0 V_0^5}{I_0} \tag{36_3}$$
und μ hat hier den Wert
$$\mu = \frac{4\omega_0^2}{\omega^2}\beta = \frac{\beta}{1+\xi}. \tag{36_4}$$

Fall I. $\varepsilon_1 = 0$ (*„weicher" Schwingungseinsatz*).

§ 6. Wir betrachten zunächst den Fall des „weichen" Schwingungseinsatzes und nehmen weiter an, daß das System bei $\lambda_0 = 0$ sich in stabiler Gleichgewichtslage befindet, also nicht angefacht ist. Wir können hier
$$\varepsilon_1 = 0$$
setzen, während
$$\varkappa < 0$$
sein muß.

Um nun a und b in der Hauptlösung
$$x = a\sin\tau - b\cos\tau + \frac{\lambda_0}{3}\sin 2\tau \tag{21_1}$$
mittels (19) zu berechnen, muß man die Funktion $\psi(a, b, \tau)$, die jetzt durch die Gleichungen (11) und (35) definiert ist, durch a und b explizit ausdrücken. Führt man dann in (19) die Integration aus, so bekommt man nach einer einfachen Rechnung für a und b die folgenden algebraischen Gleichungen:
$$a\left[\varkappa + \frac{\gamma_1}{4}\left(a^2 + b^2 + \frac{2\lambda_0^2}{9}\right)\right] = b\left(\frac{\lambda_0}{3} + \frac{\xi}{\beta}\right), \tag{37_1}$$
$$b\left[\varkappa + \frac{\gamma_1}{4}\left(a^2 + b^2 + \frac{2\lambda_0^2}{9}\right)\right] = a\left(\frac{\lambda_0}{3} - \frac{\xi}{\beta}\right), \tag{37_2}$$
und daraus für das Quadrat $X^2 = a^2 + b^2$ der Amplitude der zu bestimmenden Schwingung von der Periode 2π
$$X^2 = -\frac{2}{9}\lambda_0^2 - \frac{4}{\gamma_1}\left[\varkappa \pm \sqrt{\frac{\lambda_0^2}{9} - \frac{\xi^2}{\beta^2}}\right] \tag{38}$$

und für die Phasenkonstante

$$\operatorname{tg}\varphi = \frac{b}{a} = \frac{\varkappa + \frac{\gamma_1}{2}\left(X^2 + \frac{2\lambda_0^2}{9}\right)}{\frac{\lambda_0}{3} + \frac{\xi}{\beta}}. \tag{39}$$

Die gesuchte Hauptlösung setzt sich somit aus dieser Schwingung $X \sin(\tau - \varphi)$ und der „erzwungenen" Lösung $\frac{\lambda_0}{3} \sin 2\tau$ zusammen.

Um zu entscheiden, ob bzw. unter welchen Bedingungen diese Lösung stabil ist, müssen die Stabilitätskriterien (31_1) und (31_2) herangezogen werden. Diese ergeben für die Stabilität der Hauptlösung die Bedingungen:

$$\varkappa + \frac{\gamma_1}{2}\left(X^2 + \frac{\lambda_0^2}{9}\right) < 0, \tag{40$_1$}$$

$$\gamma_1\left[\varkappa + \frac{\gamma_1}{4}\left(X^2 + \frac{2\lambda_0^2}{9}\right)\right] > 0, \tag{40$_2$}$$

und für die Stabilität der erzwungenen Lösung allein die Bedingungen

$$\varkappa + \frac{\gamma_1 \lambda_0^2}{18} < 0, \tag{41$_1$}$$

$$\left(\varkappa + \frac{\gamma_1 \lambda_0^2}{18}\right)^2 + \frac{\xi^2}{\beta^2} - \frac{\lambda_0^2}{9} > 0, \tag{41$_2$}$$

(40_1) und (40_2) lassen sich unter Berücksichtigung von (38) auf die Form bringen:

$$\mp\sqrt{\frac{\lambda_0^2}{9} - \frac{\xi^2}{\beta^2}} + \frac{\gamma_1}{4} X^2 < 0, \tag{40'$_1$}$$

$$\gamma_1\left(\mp\sqrt{\frac{\lambda_0^2}{9} - \frac{\xi^2}{\beta^2}}\right) > 0, \tag{40'$_2$}$$

woraus sofort zu ersehen ist, daß sie nur durch $\gamma_1 < 0$ und das *obere* Vorzeichen der Wurzel befriedigt werden können. Es ist also

$$X^2 = + \frac{4}{|\gamma_1|}\left[\varkappa + \sqrt{\frac{\lambda_0^2}{9} - \frac{\xi^2}{\beta^2}} + \frac{\gamma_1 \lambda_0^2}{18}\right]. \tag{38$_1$}$$

§ 7. Es lassen sich nun folgende Eigenschaften von X als Funktion von λ_0 und ξ ableiten. Aus (38_1) folgt, daß X reell ist, solange

$$\sqrt{\frac{\lambda_0^2}{9} - \frac{\xi^2}{\beta^2}} > -\varkappa - \frac{\gamma_1 \lambda_0}{18}$$

ist. Vergleicht man die daraus folgende Ungleichung

$$\frac{\lambda_0^2}{9} - \frac{\xi^2}{\beta^2} > \left(\varkappa + \frac{\gamma_1 \lambda_0}{18}\right)^2$$

mit der Bedingung (41_2) für die Stabilität der erzwungenen Lösung allein, so ersieht man, daß das Gebiet der Stabilität der Hauptlösung vollkommen zusammenfällt mit dem Gebiet, wo die erzwungene Lösung instabil wird. Somit finden in unserem Falle keine „Zieherscheinungen" statt.

Betrachtet man den Schwingungsvorgang in dem System als Funktion von ξ bei gegebenen λ_0, d. h. den Verlauf der Resonanzschwingungen zweiter Art[1]) in Abhängigkeit von der Verstimmung ξ, so hat man folgendes: bei größerer Verstimmung $\xi < \xi_1 < 0$ ist im Schwingungskreise nur die normale erzwungene Schwingung von der Periode π $\left(\text{oder } \frac{2\pi}{\omega} \text{ in bezug auf } t\right)$ vorhanden. X ist also Null. Bei einem bestimmten Wert der Verstimmung

$$\xi_1 = \frac{\lambda_0 \vartheta \gamma_1 \beta}{18} - \beta \sqrt{\frac{\lambda_0^2}{9}\left(1 - \varkappa_0 \gamma_1 - \frac{\lambda_0^2 \gamma_1^2}{36}\right) - \varkappa_0^2} \qquad (42_1)$$

setzen die Teilfrequenzschwingungen[2]) ein. Bei weiterem Abnehmen von $|\xi|$ wächst die Amplitude X^2 von Null stetig bis zum Maximalwert:

$$X_{\max}^2 = -\frac{2\lambda_0^2}{9} - \frac{4}{\gamma_1}\left(\varkappa_0 + \frac{\lambda_0}{3}\right) \qquad (43)$$

an, den sie für

$$\xi_0 = -\tfrac{2}{3}\beta \vartheta \lambda_0 \qquad (44)$$

erreicht. Bei weiterer Änderung von ξ fällt X allmählich auf Null ab, und zwar wird X wieder gleich Null für

$$\xi_2 = \frac{\lambda_0 \vartheta \gamma_1 \beta}{18} + \beta \sqrt{\frac{\lambda_0^2}{9}\left(1 - \varkappa_0 \gamma_1 - \frac{\lambda_0^2 \gamma_1^2}{36}\right) - \varkappa_0^2}\,. \qquad (42_2)$$

Dabei schneidet die Kurve die Abszissenachse bei ξ_2 (wie auch bei ξ_1) unter einem von Null verschiedenen Winkel. Bei weiterer Verstimmung $\xi > \xi_2$ bleibt nur die „erzwungene" Schwingung bestehen. Die Resonanzkurve zweiter Art hat somit die in der Fig. 2 dargestellte Form.

---

[1]) Wir wollen der Einfachheit halber die bei der Resonanz zweiter Art entstehenden Schwingungen mehrfacher (hier doppelter) Periode als Resonanzschwingungen zweiter Art oder auch Teilfrequenzschwingungen bezeichnen.

[2]) Wir vernachlässigen hier, wie im folgenden ϑ^2 gegen 1.

Die Differenz $\Delta\xi = \xi_2 - \xi_1$, d. h. die Größe des Intervalls, in dem die Hauptlösung existiert, ist gleich

$$\Delta\xi = 2\beta\sqrt{\frac{\lambda_0^2}{9}\left(1 - \varkappa_0\gamma_1 - \frac{\lambda_0^2\gamma_1^2}{36}\right) - \varkappa_0^2} \tag{45}$$

und hängt somit wesentlich von der Amplitude der erregenden Kraft λ_0 ab.

Betrachtet man $X_{\max}^2$ als Funktion von λ_0, so folgt aus (43), daß $X_{\max}$ reell ist, nur solange

$$\left(\frac{\lambda_0}{3} - \frac{1}{|\gamma_1|}\right)^2 - \left(\frac{1}{\gamma_1^2} - 2\frac{\varkappa_0}{\gamma_1}\right) < 0 \tag{46}$$

ist, d. h.

$$\frac{1}{\gamma_1^2} > 2\left|\frac{\varkappa_0}{\gamma_1}\right| \quad \text{oder} \quad \frac{1}{|\gamma_1|} > 2|\varkappa_0| \tag{46$_1$}$$

und

$$\frac{1}{|\gamma_1|} + \sqrt{\frac{1}{\gamma_1^2} - 2\left|\frac{\varkappa_0}{\gamma_1}\right|} > \frac{\lambda_0}{3} > \frac{1}{|\gamma_1|} - \sqrt{\frac{1}{\gamma_1^2} - 2\left|\frac{\varkappa_0}{\gamma_1}\right|}. \tag{46$_2$}$$

Damit also die Teilfrequenzschwingungen erregt werden, muß die Amplitude der erregenden Kraft weder zu klein noch zu groß sein. Es existiert mit

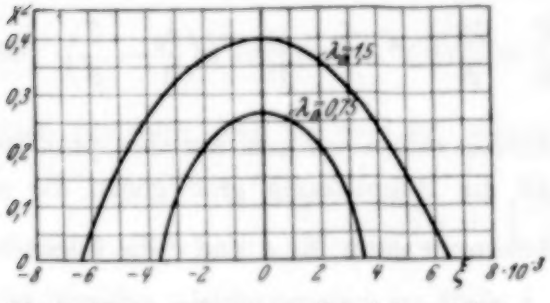


Fig. 2. Resonanzkurve zweiter Art, weicher Einsatz, theoretisch.
(Kennlinie $i_a \cdot 10^3 = 0{,}95 + 3{,}35\,x + 2{,}25\,x^2 - 1{,}5\,x^3$; $I_0 = 142$ mA, $V_0 = 12$ v, $\vartheta = 1{,}3 \cdot 10^{-2}$, $\gamma = -2$, $\varkappa_0 = -0{,}02$, $\beta = 0{,}016$.

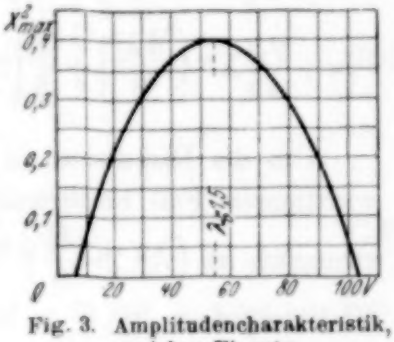


Fig. 3. Amplitudencharakteristik, weicher Einsatz.

anderen Worten für das Auftreten dieser Schwingungen sowohl ein *Schwellenwert*, wie ein Maximalwert der erregenden Amplitude. Für den der Fig. 2 entsprechenden Fall ist die Abhängigkeit von $X_{\max}^2 = f(\lambda_0)$, die sogenannte „Amplitudencharakteristik", in der Fig. 3 wiedergegeben.

Fall II. $\varepsilon_1 \neq 0$ (*„harter" Schwingungseinsatz*).

§ 8. Wir wollen die Bedingungen noch weiter spezialisieren, indem wir annehmen, daß $\gamma_1 > 0$ ist. Was $\varkappa$ betrifft, so setzen wir auch wie im Falle $\varepsilon_1 = 0$ voraus, daß $\varkappa < 0$ ist. Im Gegensatz zu Fall I genügt es aber

hier nicht, anzunehmen, daß $\varkappa < 0$ ist, um sicher zu sein, daß das System ohne äußere Kraft keine Schwingungen ausführt. Die Gleichgewichtslage ist zwar bei $\varkappa < 0$ stabil, aber bei passenden Anfangsbedingungen schwingt trotzdem das System ungedämpft weiter (Zieherscheinung). Um auch hier die Erscheinung der Resonanz zweiter Art in reiner Form, d. h. das Auftreten und Bestehen von Schwingungen doppelter (mehrfacher) Periode nur bei Einwirkung von äußerer sinusförmiger Kraft zu haben, muß man von vornherein, wie weiter unten gezeigt wird,

$$|\varkappa| > \frac{\gamma_1^2}{8|\varepsilon_1|} \tag{47}$$

nehmen.

Um nun die Hauptlösung und die Stabilitätsbedingungen zu erhalten, verfährt man in derselben Weise wie in Fall I. Führt man die Rechnungen durch, so bekommt man zur Bestimmung von a und b (und also $X^2 = a^2 + b^2$) die folgenden Gleichungen:

$$a\left\{\varkappa + \frac{\gamma_1}{4}\left[X^2 + \frac{2\lambda_0^2}{9}\right] + \frac{\varepsilon_1}{8}\left[X^4 + \frac{\lambda_0^4}{81} + \frac{\lambda_0^2}{9}(5X^2 + 4b^2)\right]\right\} = b\left(\frac{\lambda_0}{3} + \frac{\xi}{\beta}\right), \tag{48$_1$}$$

$$b\left\{\varkappa + \frac{\gamma_1}{4}\left[X^2 + \frac{2\lambda_0^2}{9}\right] + \frac{\varepsilon_1}{8}\left[X^4 + \frac{\lambda_0^4}{81} + \frac{\lambda_0^2}{9}(5X^2 + 4a^2)\right]\right\} = a\left(\frac{\lambda_0}{3} - \frac{\xi}{\beta}\right). \tag{48$_2$}$$

Um die Diskussion zu erleichtern, wollen wir uns auf den praktisch wichtigeren Fall beschränken, daß die Hauptlösung groß gegen die erzwungene ist $\left(X^2 \gg \frac{\lambda_0^2}{9}\right)$. Man bekommt dann für a und b die folgenden Gleichungen:

$$a\left(\varkappa + \frac{\gamma_1}{4}X^2 + \frac{\varepsilon_1}{8}X^4\right) = \left(\frac{\lambda_0}{3} + \frac{\xi}{\beta}\right)b, \tag{49$_1$}$$

$$b\left(\varkappa + \frac{\gamma_1}{4}X^2 + \frac{\varepsilon_1}{8}X^4\right) = \left(\frac{\lambda_0}{3} - \frac{\xi}{\beta}\right)a, \tag{49$_2$}$$

woraus sich für X^2 die Gleichung

$$\frac{\varepsilon_1}{8}X^4 + \frac{\gamma_1}{4}X^2 + \varkappa \pm \sqrt{\frac{\lambda_0^2}{9} - \frac{\xi^2}{\beta^2}} = 0 \tag{50}$$

ergibt. Als Bedingungen für die Stabilität dieser Lösung erhält man ferner:

$$\varkappa + \frac{\gamma_1}{2}X^2 + \frac{3}{8}\varepsilon_1 X^4 < 0, \tag{51$_1$}$$

$$(\varepsilon_1 X^2 + \gamma_1)(\varepsilon_1 X^4 + 2\gamma_1 X^2 + 8\varkappa) > 0, \tag{51$_2$}$$

und für die erzwungene Lösung:

$$\varkappa + \frac{\gamma_1}{2}\frac{\lambda_0^2}{9} + \frac{3}{8}\varepsilon_1\frac{\lambda_0^4}{81} < 0, \tag{52$_1$}$$

$$\frac{\xi^2}{\beta^2} - \frac{\lambda_0^2}{9} + \left[\varkappa + \frac{\gamma_1}{2}\frac{\lambda_0^2}{9} + \frac{3}{8}\varepsilon_1\frac{\lambda_0^4}{81}\right]^2 > 0. \tag{52$_2$}$$

Die Ungleichungen (51) lassen sich unter Benutzung von (50) auf die Form bringen:

$$(\varepsilon_1 X^2 + \gamma_1)\frac{X^2}{4} \pm \sqrt{\frac{\lambda_0^2}{9} - \frac{\xi^2}{\beta^2}} < 0, \tag{53$_1$}$$

$$(\varepsilon_1 X^2 + \gamma_1)\left(\mp\sqrt{\frac{\lambda_0^2}{9} - \frac{\xi^2}{\beta^2}}\right) > 0. \tag{53$_2$}$$

Diese Ungleichungen können aber gleichzeitig nur bestehen, wenn

$$\varepsilon_1 X^2 + \gamma_1 < 0$$

und die Wurzel mit dem *oberen* Zeichen genommen wird.

Man bekommt somit als stabile Lösung für X:

$$X^2 = -\frac{\gamma_1}{\varepsilon_1} + \sqrt{\frac{\gamma_1^2}{\varepsilon_1^2} - \frac{8}{\varepsilon_1}\left(\varkappa + \sqrt{\frac{\lambda_0^2}{9} - \frac{\xi^2}{\beta^2}}\right)}. \tag{54}$$

Aus (54) folgt, das X^2 reell ist, solange

$$\frac{\gamma_1^2}{\varepsilon_1^2} - \frac{8}{\varepsilon_1}\left(\varkappa + \sqrt{\frac{\lambda_0^2}{9} - \frac{\xi^2}{\beta^2}}\right) \geqq 0. \tag{55}$$

Da dieselbe Gleichung auch im Falle $\lambda_0 = 0$ ($\xi = 0$) gilt, so folgt aus (55), daß man einen „reinen" Fall der Resonanz zweiter Art hat, d. h. keine Möglichkeit von Schwingungen bei $\lambda_0 = 0$, falls

$$\frac{8\varkappa}{\varepsilon_1} > \frac{\gamma_1^2}{\varepsilon_1^2}.$$

Da $\varkappa > 0$ ist, so ist dies nur möglich, wenn $\varepsilon_1 < 0$ ist. Dann folgt aber die schon angeführte Bedingung (47).

§ 9. Aus (55) folgt weiter

$$\frac{8}{|\varepsilon_1|}\sqrt{\frac{\lambda_0^2}{9} - \frac{\xi^2}{\beta^2}} \geqq \frac{8\varkappa}{\varepsilon_1} - \frac{\gamma_1^2}{\varepsilon_1^2},$$

oder wegen (47)

$$\frac{\lambda_0^2}{9} - \frac{\xi^2}{\beta^2} \geqq \frac{\varepsilon_1^2}{64}\left(\frac{8\varkappa}{\varepsilon_1} - \frac{\gamma_1^2}{\varepsilon_1^3}\right)^2. \tag{55$_1$}$$

(52_2) ergibt nach einiger Umformung

$$\frac{\lambda_0^2}{9} - \frac{\xi^2}{\beta^2} \leq \frac{\varepsilon_1^2}{64}\left[\left(\frac{2\lambda_0^2}{9} + \frac{\gamma_1}{\varepsilon_1}\right)^2 - \frac{\lambda_0^2}{81} + \frac{8\varkappa}{\varepsilon_1} - \frac{\gamma_1^2}{\varepsilon_1^2}\right]^2. \qquad (52_2')$$

Nun ist $\left(\frac{2\lambda_0^2}{9} + \frac{\gamma_1}{\varepsilon_1}\right)^2 - \frac{\lambda_0^4}{81} > 0$, solange $-\frac{\gamma_1}{\varepsilon_1} > \frac{\lambda_0^2}{9}$ bleibt, was aber, wie aus (54) folgt, wegen der Bedingung $X^2 \geqslant \frac{\lambda_0^2}{9}$ immer erfüllt ist. Vergleicht man (55_1) mit $(52_2')$ und setzt den Grenzwert von ξ für den Fall von (55_1) und (52_2) bzw. ξ_x und ξ_λ, so erhält man:

$$\frac{\xi_x^2}{\beta^2} = \frac{\lambda_0^2}{9} - m_1^2$$

und

$$\frac{\xi_\lambda^2}{\beta^2} = \frac{\lambda_0^2}{9} - m_2^2,$$

wo $m_2^2 > m_1^2$ ist. Daraus folgt, daß

$$\xi_x^2 > \xi_\lambda^2 \qquad (56)$$

ist, d. h. es existieren bei gegebenem λ_0 Intervalle (von ξ_x' bis ξ_λ' und ebenfalls von ξ_x'' bis ξ_λ''), in denen sowohl die Hauptlösung, wie auch die erzwungene Lösung stabil sind. Man hat es hier also mit einer „Zieherscheinung" (Hysterese) zu tun und der Verlauf der Schwingungen im System bei Veränderung von ξ ist wesentlich von dem im ersten Falle betrachteten verschieden. Da X^2 [Gleichung (54)] aus zwei positiven Summanden besteht, von denen der eine $\left(-\frac{\gamma_1}{\varepsilon_1}\right)$ ist und der andere nicht kleiner als Null sein kann, so muß die Resonanzkurve zweiter Art aus einem begrenzten Kurventeil bestehen, der *nicht* auf *Null* heruntergeht. Verändert man also bei konstantgehaltenem λ_0 die Verstimmung ξ allmählich etwa von negativen Werten anfangend, so hat man zunächst nur die erzwungene Lösung von derselben Periode, wie die einwirkende Kraft. Beim Erreichen des Wertes $\xi = \xi_\lambda'$ wird dann die erzwungene Lösung instabil und es setzen plötzlich intensive Schwingungen (da $X^2 \geqslant \frac{\lambda_0^2}{9}$ ist) von der *doppelten* Periode ein. Bei weiterer Vergrößerung von ξ wächst die Amplitude verhältnismäßig langsam bis zu einem (flachen) Maximum an

$$X_{\max}^2 = -\frac{\gamma_1}{\varepsilon_1} + \sqrt{\frac{\gamma_1^2}{\varepsilon_1^2} - \frac{8}{\varepsilon_1}\left(\varkappa_0 + \frac{\lambda_0}{3}\right)}, \qquad (57)$$

das bei $\xi_0 = -\frac{2}{3}\vartheta\beta\lambda_0$ erreicht wird, und fällt dann allmählich ab. Bei $\xi = \xi_x'' > 0$ werden die Schwingungen doppelter Periode instabil und reißen plötzlich ab. Nun hat man wieder nur die erzwungene Schwingung.

Verändert man ξ jetzt in umgekehrter Richtung, so setzen die Teilfrequenzschwingungen nicht bei $\xi = \xi_x''$ ein, sondern erst bei $\xi = \xi_\lambda''$ (positive Stabilitätsgrenze der erzwungenen Lösung) und reißen wieder erst bei $\xi = \xi_x'$ ab. Die Resonanzkurve hat also den in Fig. 4 dargestellten Verlauf. Die Teilfrequenzschwingungen „folgen" nur im Intervall von ξ_λ' bis ξ_λ''. Für die Größe dieses Intervalls $\Delta\xi = \xi_\lambda'' - \xi_\lambda'$, das praktisch von Bedeutung sein kann, läßt sich aus der Gleichung

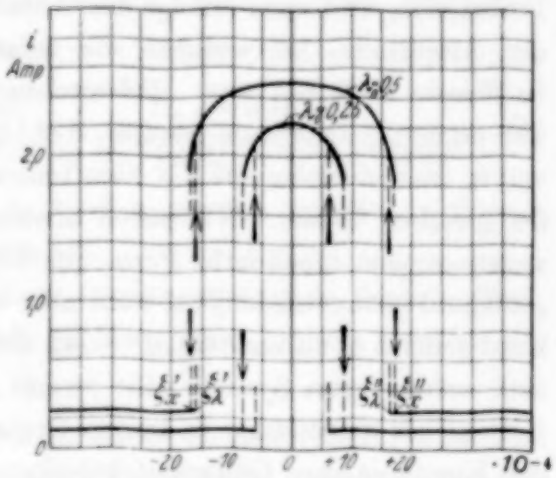


Fig. 4. Resonanzkurve zweiter Art (theoretisch), „Harter" Schwingungseinsatz.
$J_a \cdot 1500 = 26{,}4 + 40{,}65\,x + 15\,x^2 + 2\,x^3 - 1{,}2\,x^5$,
$2\,\vartheta = 2 \cdot 10^{-2}$, $\varkappa_0 = -0{,}06$.

$$\frac{\xi_\lambda^2}{\beta^2} = \frac{\lambda_0^2}{9} - \left(\varkappa + \frac{\gamma_1}{2}\frac{\lambda_0^2}{9} + \frac{3}{8}\varepsilon_1\frac{\lambda_0^4}{81}\right)^2$$

leicht der angenäherte Wert finden:

$$\Delta\xi = 2\beta\sqrt{\frac{\lambda_0^2}{9} - \left(\varkappa_0 + \frac{\gamma_1}{2}\frac{\lambda_0^2}{9} + \frac{3}{8}\varepsilon_1\frac{\lambda^4}{81}\right)^2}. \tag{58}$$

Wie aus (57) zu ersehen ist, muß, damit $X_{\max}^2$ reell ist,

$$\frac{\lambda_0}{3} \geq |\varepsilon_1|\left(\frac{\varkappa_0}{\varepsilon_1} - \frac{\gamma_1^2}{8\,\varepsilon_1^3}\right) \tag{59}$$

sein. Man hat es also auch hier mit einem *Schwellenwert* für die Amplitude der einwirkenden Kraft zu tun. Der obere Grenzwert läßt sich aus der unteren Grenze der Ungleichung (52_2) bestimmen.

§ 10. Einen Teil der erhaltenen Resultate kann man übersichtlich zusammenfassen, wenn man zum Vergleich das Verhalten desselben Generators bei $\lambda_0 = 0$, aber bei veränderten Parametern heranzieht. Auf diese Weise findet man folgendes. Ist die Kennlinie so beschaffen, daß beim Überschreiten der Stabilitätsgrenze, also $\varkappa > 0$, was z. B. durch Verminderung von R oder Vergrößerung von M geschehen kann, die Schwingungen „weich" einsetzen, so fällt auch die Kurve der Resonanz zweiter Art (bei

ursprünglichem Wert von $\varkappa$) stetig auf Null ab. Ist dagegen der Schwingungseinsatz ein „harter", so hat auch die Kurve der Resonanz zweiter Art Reißstellen, und zwar erfolgt das Abreißen ungefähr bei denselben Werten der Amplitude, bei welchen die selbsterregten Schwingungen abreißen. In diesem Falle hat man „Zieherscheinungen", sowohl bei Selbsterregung, wie auch bei Resonanz zweiter Art, dort in bezug auf die Veränderung von $\varkappa$, hier in bezug auf die Verstimmung ξ. Beide Ziehbereiche sind von der gleichen Größe. Wie schon erwähnt, ist kaum zu erwarten, daß die angenommene idealisierte Form der Kennlinie die wirklichen Verhältnisse genügend genau wiedergibt, wohl aber ist zu vermuten — und das Experiment scheint es zu bestätigen — daß die angeführten Beziehungen zwischen dem *selbsterregten* System *ohne fremde Einwirkung* und *nichtselbsterregtem* System *mit Einwirkung* in weiten Grenzen auch für die allgemeinere Form der Kennlinie ihre Gültigkeit behalten.

§ 11. Fall $\varkappa > 0$. Bevor wir zur Besprechung der Versuche übergehen, sei noch folgendes erwähnt. Wenn man in (5) $F'(0)$ größer als Null bzw. $\varkappa > 0$ nimmt, so hat man den Fall einer periodischen Einwirkung auf ein bereits angefachtes System, das schon, wie angegeben, von Koga u. a. untersucht worden ist. Die allgemeinen Formeln [(10), (48), (48_2)] behalten auch hier ihre Gültigkeit. Eine ausführlichere Diskussion dieses Falles soll aber einer weiteren Mitteilung vorbehalten bleiben. Wir möchten nur bemerken, daß hier unter gewissen Bedingungen „Auslöscherscheinungen" eintreten. Diese bestehen darin, daß sich an den Bereich, in dem die Eigenschwingungen durch die fremde EMK synchronisiert werden [1]) mehr oder weniger ausgedehnte Bereiche anschließen, in denen auch die Eigenschwingungen durch die Wirkung der äußeren EMK, deren Frequenz gleich einem ganzzahligen Vielfachen der Eigenfrequenz ist, ganz oder teilweise unterdrückt werden [2]).

§ 12. Es ist experimentell oft zweckmäßig, die äußere EMK anstatt auf den Schwingungskreis auf das Gitter der Elektronenröhre einwirken zu lassen. Man hat also an Stelle der Differentialgleichung (1) die Gleichung

$$CL\frac{d^2 i}{dt^2} + CK\frac{di}{dt} + i = f_0(V_s), \tag{60}$$

wo jetzt

$$V_s = M_r\frac{di}{dt} + E_0 \sin\omega t \tag{61}$$

[1]) J. Koga, l. c.

[2]) Wie bereits erwähnt (siehe Fußnote 4, S. 224) ist darüber auf dem Allrussischen Physiker-Kongreß in Odessa, 1930, vorgetragen worden.

ist. Durch die Substitution

$$i_1 = i + \frac{E_0}{M_r \omega} \cos \omega t \tag{62}$$

läßt sich (60) auf die Form bringen:

$$CL \frac{d^2 i_1}{dt^2} + CK \frac{d i_1}{dt} + i_1 = f_0\left(M_r \frac{d i_1}{dt}\right) + \frac{E_0 \cos(\omega t - \varphi_1)}{\omega M_r \sqrt{(\omega^2 CL - 1)^2 + C^2 R^2 \omega^2}}, \tag{63}$$

also auf (1). Es läßt sich somit die im Vorhergehenden entwickelte Theorie ohne weiteres auf diesen Fall übertragen.

Man wird übrigens auf dieselben Gleichungen auch dann geführt, wenn sich der Schwingungskreis, wie es etwa beim Audion meistens der Fall ist, im Gitterkreis befindet.

§ 13. Beziehung zu Systemen mit periodisch veränderlichen Parametern. Zum Schluß möchten wir noch folgende Bemerkung machen. Die hier behandelten Fragen stehen im gewissen Zusammenhang mit Aufgaben, welche sich auf Systeme mit periodisch veränderlichen Parametern beziehen und auf lineare Differentialgleichungen mit periodischen Koeffizienten führen[1]). Denn auch hier kommt man bei Untersuchung der Stabilität der „erzwungenen" Lösung auf solche Differentialgleichungen und es liegt die Auffassung nahe, daß der Grund dafür in beiden Fällen in der Parameteränderung zu sehen ist, dort, indem die Parameter der Systeme explizite von der Zeit abhängen, hier, weil die Zeit wegen ihrer Strom- oder Spannungsabhängigkeit indirekt in sie eingeht. Man hat es hier also in beiden Fällen im gewissen Sinne mit „durch Parameteränderung" erregten Schwingungen zu tun. Mathematisch hat das selbstverständlich nicht viel zu bedeuten, denn es sind wesentlich verschiedene Fragen vom physikalischen Standpunkt, dagegen hat diese Auffassung einen gewissen heuristischen Wert, indem man z. B. den Zusammenhang der Breite des Erregungsintervalls der Teilfrequenzschwingungen mit den bekannten Instabilitätsbereichen bei entsprechenden linearen Differentialgleichungen überblickt usw.

Experimenteller Teil.

§ 14. „Weicher" Schwingungseinsatz. In diesem Teil sollen nur einige Versuche mitgeteilt werden, die mit Anordnungen (Fig. 5 und 6) angestellt worden sind, um die Haupteigenschaften der Resonanzschwingungen

[1]) Lord Rayleigh, Phil. Mag. **15**, 229—235, 1883; **24**, 145—159, 1887; K. Heegner, ZS. f. Phys. **29**, 910, 1924; **33**, 85, 1925; A. Andronow u. M. Leontowitsch, Journ. Russ. Phys. Chem. Gesellsch. **59**, 430—442, 1927; B. van der Pol u. M. Strutt, Phil. Mag. **5**, 18, 1928.

zweiter Art festzustellen. Zunächst wurden die Verhältnisse (Anordnung Fig. 5) so gewählt, daß die Schwingungen bei Abwesenheit der Erregung „weich" einsetzen. Dies wurde dadurch kontrolliert, daß man die Rückkopplung allmählich vergrößerte, bis Selbsterregung eintrat, und feststellte, daß die Amplitude praktisch beliebig klein gemacht werden konnte. Geht man jetzt mit der Rückkopplung zurück, d. h. macht man wieder $\varkappa < 0$ und läßt eine sinusförmige EMK von der Periode $2\pi/\omega$ wirken, so

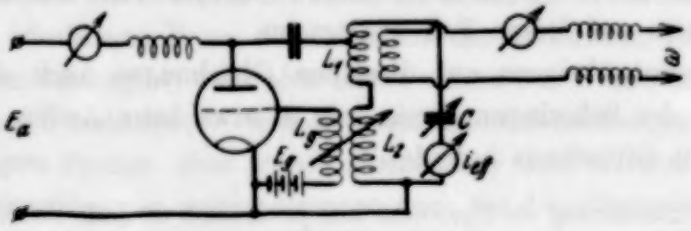


Fig. 5.

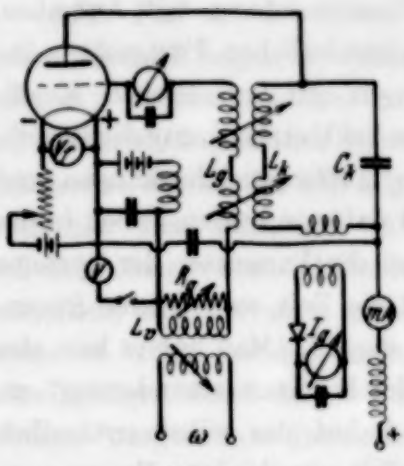


Fig. 6.

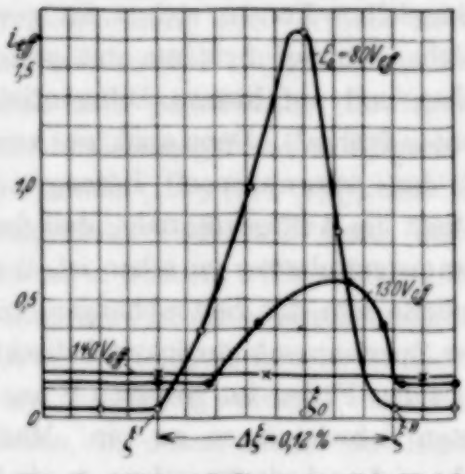


Fig. 7. Abhängigkeit von E_0 (ξ_0). Weicher Schwingungseinsatz.
$E_a = 1300$ v, $E_g = -90$ v, $V_f = 8{,}33$ v.
Röhre M 28, $\omega = 1{,}047 \cdot 10^6$.
–○–○– Kurve I $E_0 = 80\ v_{eff}$.
–●–●– „ II $E_0 = 130\ v_{eff}$.
–×–×– „ III $E_0 = 140\ v_{eff}$.

bekommt man bei stetiger Veränderung von C die Kurve I (Fig. 7). Bis zum Punkt ξ' hat man im Kreis nur sehr schwache Schwingungen, und zwar ist ihre Periode gleich der Periode der erregenden Kraft. Überschreitet man durch weitere Vergrößerung von C diesen Punkt, so nimmt die Intensität der Schwingungen im Kreis rasch zu, um im Punkte $\xi = \xi_0$ ein Maximum zu erreichen, das, wie die Fig. 7 zeigt, das Vielfache der Intensität der außerhalb des Intervalls $(\xi'' - \xi')$ erregten Schwingungen übersteigt. Im ganzen Bereich $(\xi'' - \xi')$ ist die Periode der erregten Schwingungen

gleich $4\pi/\omega$, also doppelt so groß, wie die erregende. Rechts von dem Intervall hat man es wieder nur mit schwachen erzwungenen Schwingungen von der Periode $2\pi/\omega$ zu tun. Die Charakteristik der von uns benutzten Röhre ist aus der Fig. 8 zu entnehmen[1]). Die Bestimmungsstücke des Schwingungskreises waren:

$L_1 = 200000$ cm; $L_2 = 540000$ cm; $L_g = 344000$ cm; $\omega_0 = 5{,}23 \cdot 10^5$.

Ein ungefähres Bild der Abhängigkeit der Größe der erregten Teilfrequenzschwingungen von der Größe der einwirkenden EMK gibt die Fig. 7, die mit derselben Anordnung aufgenommen ist. Die drei Kurven entsprechen drei verschiedenen Ampli-

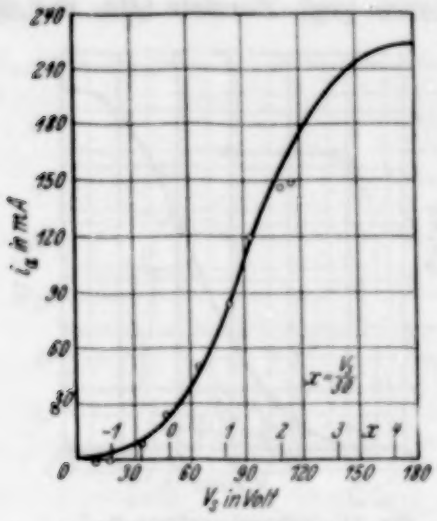


Fig. 8. Kennlinie der Röhre M 28. ○○○ berechnet nach $i_a = 26{,}4 + 40{,}65\,x + 15\,x^2 + 2\,x^3 - 1{,}2\,x^5$. Type M 28 Swetlana: $D = 10\,\%$, $E_a = 1600\,v$, $V_f = 10\,v$.

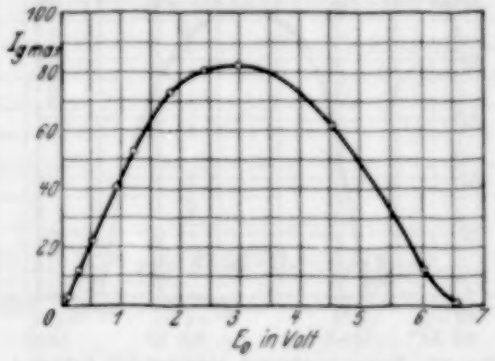


Fig. 9. „Amplitudencharakteristik" (exper.). „Weicher Einsatz". $\omega = 13{,}9 \cdot 10^5$. $E_a = 285\,v$, $E_g = -26{,}6\,v$, $V_f = 3{,}6\,v$.

tuden der erregenden Kraft. Die Kurve II entspricht einem größeren Wert der EMK als Kurve I. Das Maximum der erregten Schwingung ist dagegen in I wesentlich größer als in II. Man ersieht schon daraus, daß eine Steigerung der EMK bei genügender Größe derselben eine Abnahme des Effektes zur Folge hat. Ist die EMK gleich 140 V_{eff} und größer, so werden die Schwingungen doppelter Periode überhaupt nicht erregt (Kurve III, Fig. 7).

Für die genauere Untersuchung der Abhängigkeit der Maximalamplitude der Teilfrequenzschwingungen von der Größe der einwirkenden EMK (Amplitudencharakteristik), waren die Verhältnisse bei dieser Anordnung (Instabilität der Röhrenkennlinie usw.) wenig geeignet. Die entsprechenden Versuche sind mit der Anordnung (Fig. 6) durchgeführt.

[1]) Zum Vergleich sind in der Fig. 8, wie auch unten in der Fig. 11 die Werte eingezeichnet, die sich aus den theoretischen Kennlinien berechnen lassen, die zur Berechnung der Fig. 2, 3 und 4 gedient haben.

Hier wirkte in Abweichung von der Anordnung Fig. 5 die äußere EMK auf den Gitterkreis der Röhre. Auch wurde nicht der Strom i im Schwingungskreis ($C_x = 2080$ cm, $L_x = 720000$ cm, $\vartheta = 1{,}3 \cdot 10^{-2}$) gemessen, sondern der Strom J_g im induktiv damit gekoppelten Detektorkreis. Die sonstigen Bestimmungsstücke der Anordnung waren:

$$L_g = 1{,}55 \cdot 10^6 \text{ cm}, \quad R_g \simeq 100\,\Omega, \quad L_v = 2{,}4 \cdot 10^6 \text{ cm}.$$

Eine mit dieser Anordnung aufgenommene Amplitudencharakteristik ist in der Fig. 9 dargestellt. Wie daraus zu ersehen ist, entspricht der Verlauf dieser Kurve jedenfalls qualitativ der Theorie [vgl. Formeln (43), Fig. 3].

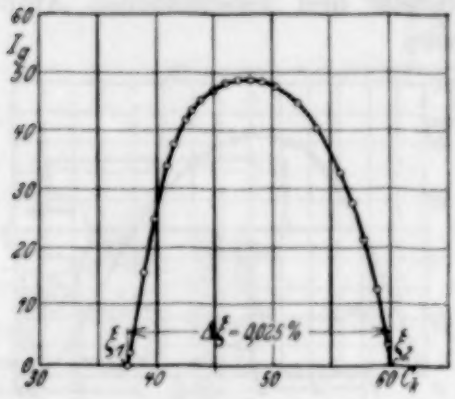


Fig. 10. Resonanzkurve zweiter Art (exper.). Weicher Einsatz.
$\omega = 13{,}9 \cdot 10^5$.

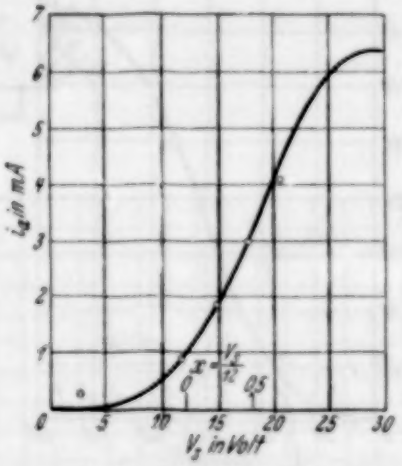


Fig. 11. Röhrenkennlinie Π—7.
○○○ berechnet nach $i_a = 0{,}95 + 3{,}35\,x + 2{,}25\,x^2 - 1{,}5\,x^3$.
Type Π—7 (P—5) Swetlana: $D = 10\,\%$, $E = 240\,v$, $V_f = 3{,}75\,v$.

Zum Vergleich sei auch die Resonanzkurve zweiter Art für den mittleren Wert der äußeren EMK angeführt (Fig. 10). Die Charakteristik der Röhre ist aus der Fig. 11 zu ersehen.

Unter passend gewählten Bedingungen läßt sich der Schwellenwert verhältnismäßig klein machen. Bei unseren Versuchen konnten Werte von E_0 gleich 0,02 bis 0,03 V erreicht werden.

§ 15. „Harter" Schwingungseinsatz. Stellt man die Verhältnisse im System (Anordnung Fig. 5) so ein, daß bei Abwesenheit von einwirkender Kraft, aber bei Selbsterregung, der Schwingungseinsatz „hart" ist, so bekommt man bei entsprechend gewähltem $\varkappa$ mit Einwirkung einer periodischen EMK die in Fig. 12a, b, c dargestellten Resonanzkurven zweiter Art. Der Verlauf dieser Kurven (die dem oben besonders hervorgehobenen Fall $X^2 \gg \frac{\lambda_0^2}{9}$ entsprechen) ist, wie man sieht, wesentlich verschieden von

dem beim weichen Schwingungseinsatz. Die Teilfrequenzschwingungen setzen beim Erreichen der Stabilitätsgrenze der erzwungenen Lösung nicht wie dort mit der Amplitude Null ein, um dann nach Überschreiten eines Maximalwertes wieder allmählich auf Null herunterzugehen, sondern sie „springen" auf und „reißen" ab in Übereinstimmung mit der Theorie. Auch weist die Resonanzkurve an ihren beiden Enden „Ziehgebiete" auf.

Der Vergleich der Kurven der Fig. 12a, b, c läßt weiter erkennen, daß die Amplitude der erregten Teilfrequenzschwingungen nur sehr wenig von der Größe der Amplitude der erregenden Kraft abhängt. Dies Verhalten zeigt sich — wenn vielleicht nicht immer so scharf ausgeprägt, wie

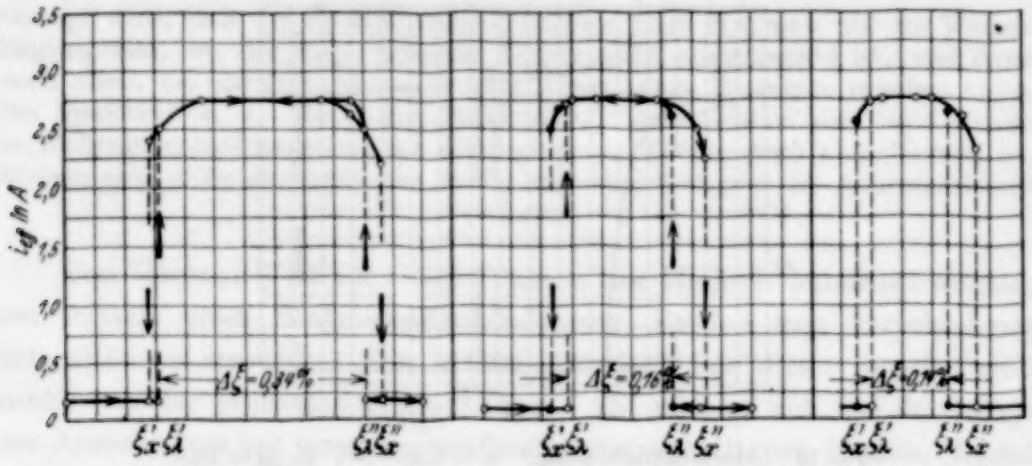


Fig. 12a. $E_0 = 163\,v_{\text{eff}}$. Fig. 12b. $E_0 = 101\,v_{\text{eff}}$. Fig. 12c. $E_0 = 79\,v_{\text{eff}}$.

Abhängigkeit von E_0 (λ_0). Harter Schwingungseinsatz.
$E_a = 1660\,v$, $E_g = -130\,v$, $V_f = 8{,}34\,v$, Röhre M 28, $\omega = 1{,}047 \cdot 10^6$.

in den angeführten Versuchen — allgemein bei dem Falle des harten Schwingungseinsatzes und ist ebenfalls in Übereinstimmung mit der oben entwickelten Theorie [siehe Formeln (57) und Fig. 4].

Aus den Kurven der Fig. 12a, b, c ist auch zu ersehen, daß die Größe des Intervalls $\Delta\xi = \xi''_\lambda - \xi'_\lambda$, in welchem die Teilfrequenzschwingungen der Erregung folgen, sich mit größer werdender Amplitude der einwirkenden Kraft vergrößert. Das steht ebenfalls im Einklang mit den theoretischen Resultaten [siehe Gleichung (58) und Fig. 4].

§ 16. Fall $\varkappa > 0$ („Auslöscherscheinungen"). Läßt man in der Anordnung (Fig. 5) bei selbsterregtem System ($\varkappa > 0$) auf dieses eine sinusförmige EMK von der halben Periode einwirken, so bekommt man unter Umständen wie im theoretischen Teil § 11 erwähnt wurde, außerhalb des „Synchronisierungsgebietes" völliges „Auslöschen" der selbsterregten „Eigenschwingungen" des Systems. Ein Beispiel für diesen Fall ist in der Fig. 13

gegeben. Hier stellt die obere strichpunktierte Kurve I die Amplitude i_{eff} der selbsterregten Schwingungen im Schwingungskreis als Funktion der Verstimmung ξ (C) in Abwesenheit von äußerer EMK ($\lambda_0 = 0$) dar. Die ausgezogene Kurve II gibt den Verlauf der Schwingungen bei Einwirkung auf den Kreis einer sinusförmigen EMK von der halben Periode ($2\pi/\omega$) ($E_0 = 142\ v$). In dem Gebiet von ξ' bis ξ'' hat man im System Teilfrequenzschwingungen von der Frequenz $\omega/2$, rechts und links (bis ξ_1 bzw. ξ_2) von diesem Intervall aber nur erzwungene Schwingungen von der Frequenz ω (Auslöschgebiete). Erst von ξ_1 (bzw. ξ_2) ab hat man wieder „selbsterregte" Schwingungen (Frequenz ω_0).

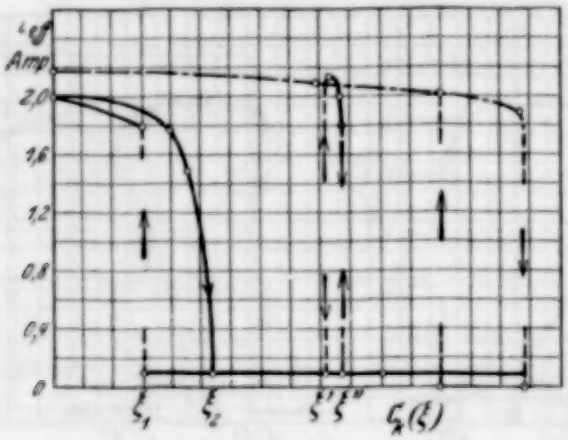


Fig. 13. „Auslöscherscheinung." $\omega = 1{,}047 \cdot 10^6$, $E_{0\,\mathrm{eff}} = 101$ v.

§ 17. Der Verlauf der Resonanzkurven zweiter Art legt es nahe, zu vermuten, daß die beschriebenen Erscheinungen sich auch praktisch verwerten lassen können, z. B. dort, wo man vor der Aufgabe einer Frequenzselektion steht. Versuche, über die wir an anderer Stelle berichten werden, haben ergeben, daß man tatsächlich damit Schaltungen erzielen kann, welche sich beim selektiven Empfang in der Radiotelegraphie gut bewähren.

Es sei aber bemerkt, daß bei diesen und anderen Fragen neben dem stationären Zustand, den wir hier allein untersucht haben, auch die Einschwing- und Ausschwingvorgänge von wesentlicher Bedeutung sind. Solche Untersuchungen sind im Gange.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, den Herren A. Andronow und A. Witt für ihre wertvolle Mitarbeit an dem theoretischen Teil und den Herren I. Boruschko und E. Rubchinski für ihre wesentliche Hilfe bei der Ausführung der Versuche unseren besten Dank auszusprechen.

Leningrad, Zentral-Radiolaboratorium (Staatl. Elektr. Vereinigung).

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

Der Stufenblendenkondensor nach Hansen.

Von **P. H. van Cittert** in Utrecht.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 28. Oktober 1931.)

Gezeigt wird, daß der Stufenblendenkondensor nach Hansen nur im Wellenlängengebiet, wo der dispergierende Körper nicht absorbierend ist, und dann noch allein bei ziemlich weiten Spalten zuverlässige Resultate ergeben kann. Bei Spaltbreiten, wie sie in der Spektroskopie gebräuchlich sind, und ebenso in Wellenlängengebieten, wo der dispergierende Körper stark absorbierend ist, können sehr grobe systematische Fehler auftreten und geht der Achromatismus verloren.

Von Hansen[1]) ist vor einigen Jahren eine Methode publiziert worden, um mittels eines Stufenblendenkondensors Streifen von verschiedener Intensität zu erzeugen. Die Intensitätsverhältnisse dieser Streifen sind exakt von der Wellenlänge unabhängig. Sie ergeben sich aus der Länge des Ausschnittes auf einer treppenförmig ausgeschnittenen Blende. Bildet man nun diese Streifen verschiedener Intensität auf den Spalt eines Spektrographen ab, so zeigt dieser verschiedene Spektra von verschiedener Intensität. Aber bloß bei sehr weiten Spalten und dann noch ausschließlich im Wellenlängengebiet, wo der dispergierende Körper selber nicht absorbierend ist, sind die Intensitätsverhältnisse dieser Spektra den Verhältnissen der Intensitäten der durch den Kondensor erzeugten Streifen proportional. Bei engeren Spalten, und zwar gerade bei denjenigen Spaltbreiten, wie sie in der Spektroskopie vielfach verwendet werden, können jedoch systematische Fehler bis zu 20% auftreten. Außerdem kommt noch die Tatsache hinzu, daß bei diesen Spaltbreiten die Intensitätsverhältnisse in den erzeugten Spektren ganz und gar nicht mehr achromatisch sind. Auch im Falle, wo das Prisma des Spektrographen absorbierend ist, können beträchtliche Fehler auftreten, und es geht ebenfalls die Achromasie verloren.

Betrachten wir zuerst den Einfluß der Spaltbreite. Bekanntlich ist die Wirkungsweise des Stufenblendenkondensors so, daß die verschiedenen Teile des Spaltes beleuchtet werden durch Lichtbündel, deren Öffnungs-

[1]) G. Hansen, ZS. f. Phys. **29**, 356, 1924.

winkel mit den obenerwähnten Ausschnitten proportional sind. Jedoch ist vom Verfasser[1]) gezeigt worden, daß die Intensitätsverteilung im durch einen Spektrographen erzeugten Bilde nicht nur vom Öffnungswinkel des Spektrographen und von der Spaltbreite, sondern auch von dem Öffnungswinkel des in den Kollimator eintretenden Lichtbündels abhängt. Für kleinere Spaltbreiten ist vom Verfasser in der zweiten Abhandlung eine Entwicklung der Intensitätsverteilung im Spektralbilde angegeben worden, welche nicht nur den Öffnungswinkel des Spektrographen und die Spaltbreite, sondern auch die relative Ausfüllung α der Kollimatorlinse enthält. Aus dieser Formel geht hervor, daß die Intensitätsverteilung in der Spektrallinie nicht einfach mit α proportional ist, sondern auch von den dritten und höheren Potenzen von α abhängt, und zwar in einer auch nicht annähernd zu vernachlässigenden Weise.

Es sind im allgemeinen zwei verschiedene Fälle zu betrachten. Im ersten Falle, bei der Messung der Intensitätsverhältnisse von Spektrallinien, mißt man meistens nur die Maximalintensität der Linie, das ist für Spektralapparate, deren „Apparatbreite" groß ist gegen die „wahre Breite" der Spektrallinie, die Maximalintensität der Apparatverteilung. Betrachten wir jetzt den in der Spektroskopie sehr üblichen Fall, daß die Spaltbreite so gewählt ist, daß das Beugungsbild des Spaltes gerade die Kollimatorlinse ausfüllt (das ist in den Bezeichnungen der zitierten Abhandlungen $\psi_0 d = \frac{\pi}{2}\frac{B}{\lambda}\Omega_1 = \pi$, worin B = Spaltbreite und Ω_1 = Öffnungswinkel des Kollimators), so ergibt sich, daß, wenn wir die Zentralintensität für den Fall, daß die Kollimatorlinse ganz ausgefüllt wird, also für $\alpha = \frac{z_0}{d} = 1$, gleich 100 setzen, diese Intensitäten für α = 0,75, 0,50 und 0,25 nicht gleich 75, 50 und 25 sind, sondern 91, 70 und $37^1/_2$, also auch nicht annähernd proportional mit dem Öffnungswinkel des in den Kollimator hereingetretenen Lichtbündels sind. Ebenso gibt der Fall $\psi_0 d = \frac{\pi}{2}$ für α = 1,00, 0,75, 0,50 und 0,25 die Werte 100, 86, 61 und 31. Nicht nur findet man also beträchtliche Abweichungen von der Proportionalität, sondern diese Abweichungen sind auch außerdem von der Wellenlänge abhängig, da, falls für eine bestimmte Wellenlänge die Spaltbreite durch $\psi_0 d = \frac{\pi}{2}\frac{B}{\lambda}\Omega_1 = \pi$ bestimmt

[1]) P. H. van Cittert, Zum Einfluß der Spaltbreite auf die Intensitätsverteilung in Spektrallinien. I. ZS. f. Phys. **65**, 547, 1930; II. ZS. f. Phys. **69**, 298, 1931.

wird, dieselbe Spaltbreite für z. B. die doppelte Wellenlänge das Resultat $\psi_0 d = \frac{\pi}{2}\frac{B}{\lambda}\Omega_1 = \frac{\pi}{2}$ ergibt.

Mißt man jedoch im kontinuierlichen Spektrum, oder mißt man die Intensität von Spektrallinien, deren Breite groß gegen die vom Spektralapparat bedingte Breite ist, so ist im allgemeinen das Integral der Intensitätsverteilung im Beugungsbild maßgebend. Dies gibt für die Spaltbreite $\psi_0 d = \pi$ für $\alpha = 1,\ 0{,}75,\ 0{,}50$ und $0{,}25$ die Intensitäten 100, 84. 60 und $30^1/_2$, also auch hier beträchtliche Abweichungen.

Es ist jedoch unmittelbar einzusehen, daß bei sehr breiten Spalten die Intensitätsverhältnisse genauer herauskommen. Ist die Spaltbreite B, dann wird der Öffnungswinkel der zentralen Beugungsstreifen des durch den Spalt bedingten Beugungsbildes bestimmt durch $\frac{2\lambda}{B}$. Ist nun der Öffnungswinkel des Kollimators Ω_1, und derjenige des von einem Streifen der Blende bestimmten Lichtbündels ω, so muß, damit alles Licht der ersten Beugungsstreifen durch die Kollimatorlinse fällt, $\Omega_1 > \omega + \frac{2\lambda}{B}$ sein. Da jedoch die äußeren Teile der ersten Beugungsstreifen im Verhältnis zum Zentrum ziemlich lichtschwach sind, kann $\Omega_1 > \omega + \frac{\lambda}{B}$ noch angenähert gute Resultate geben. Also muß sein:

$$B > \frac{\lambda}{\Omega_1 - \omega}.$$

Für die größeren Stufen wird man im allgemeinen ω nahezu gleich Ω_1 wählen, also muß der Spalt sehr breit genommen werden, will man nicht eine merkliche Menge Licht verlieren. Nimmt man z. B. $\omega = \frac{9}{10}\Omega_1$, dann muß $B > \frac{10\lambda}{\Omega_1}$ sein, während die übliche Spaltbreite, bei welcher das erste Beugungsbild gerade die Kollimatorlinse füllt, $B = \frac{2\lambda}{\Omega_1}$ beträgt.

Will man mit dieser Spaltbreite arbeiten, so muß $\omega < \frac{1}{2}\Omega_1$ sein, man darf dann nur die halbe Öffnung des Kollimators benutzen[1]).

[1]) Auch bei sehr schmalen Spalten gibt der Stufenblendenkondensor die Intensitätsverhältnisse annähernd richtig wieder. Dies geht unmittelbar aus der oben erwähnten Formel hervor, welche sich für sehr kleine Werte der Spaltbreite zu

$$A(\gamma) = \alpha\left(\frac{\pi}{2}\frac{B}{\lambda}\Omega_1\right)^2 \frac{\sin^2\gamma}{\gamma^2}$$

nähert. Jedoch kommen solche schmalen Spalte in der Spektroskopie fast nie vor.

Aber auch bei breiteren Spalten können noch aus einem anderen Grunde merkliche Unterschiede auftreten. Arbeitet man nämlich mit einem Glasspektrographen im Anfangs-Ultraviolett oder mit einem Quarzspektrographen im äußersten Ultraviolett, so muß man in Betracht ziehen, daß das Prisma absorbiert ist. Denken wir uns z. P. ein 60°-Prisma. Ist die Durchlässigkeit des Prismas T, so wird vom Lichte, das das Prisma in einem Abstand x vom Zentrum passiert (Fig. 1), nur der Bruchteil $T^{x+d} = e^{-p(x+d)}$ durchgelassen, worin $T = e^{-p}$ gesetzt ist. Also wird von einem Bündel mit der Breite $2a$ nur

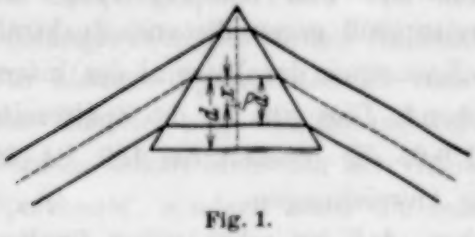


Fig. 1.

$$\int_{-a}^{+a} e^{-p(x+d)}\,dx = 2a\,e^{-pd}\,\frac{\sin pa}{pa}$$

durchgelassen. Die vom Prisma nicht absorbierte Lichtmenge ist also nicht mit a, sondern mit $a\,\frac{\sin pa}{pa}$ proportional. Bei größerem p können somit beträchtliche Abweichungen von der Proportionalität auftreten. Die durch das ganze Prisma hindurchgelassene Lichtmenge ist proportional

$$2d\,e^{-pd}\,\frac{\sin pd}{pd} = \frac{1-e^{-2pd}}{p}$$

die auffallende Menge mit $2d$, also beträgt der durchgelassene Bruchteil

$$D = \frac{1-e^{-2pd}}{2pd}.$$

Die numerische Auswertung dieser Resultate gibt:

D	pd	Intensitätsverhältnisse für $a = \frac{a}{d} =$ 0	0,25	0,50	0,75	1,00
1	0	0	25	50	75	100
0,5	0,80	0	23	47	72	100
0,25	1,96	0	15	33	59	100
0,125	4,00	0	4	13	37	100

Also treten bei größerer Absorption merkbare Abweichungen von der Proportionalität auf.

Bemerkung zur korrespondenzmäßigen Behandlung des relativistischen Mehrkörperproblems.

Von **L. Rosenfeld** in Lüttich.

(Eingegangen am 24. Oktober 1931.)

Es wird das Retardationsproblem der Wechselwirkung von Teilchen in einem äußeren Feld auf Grund des verfeinerten Korrespondenzverfahrens von Heisenberg behandelt. Man erhält eine Erweiterung der von Møller benutzten Methode zur relativistischen Behandlung des Stoßproblems, im Einklang mit den in anderer Weise abgeleiteten Resultaten von Breit.

Kürzlich hat Møller[1]) den Stoß zweier freien Teilchen unter Berücksichtigung der Retardation mittels eines sinngemäßen Näherungsverfahrens behandelt, welches sich eng an die bekannte Korrespondenzmethode von Klein[2]) anschließt. Im folgenden soll darauf hingewiesen werden, daß diese Betrachtungen sich ohne weiteres auf den Fall einer beliebigen Anzahl von Teilchen in einem äußeren Felde verallgemeinern lassen, solange die Wechselwirkung der Teilchen als klein gegenüber dem äußeren Felde betrachtet werden kann; dabei wird die Heisenbergsche Verfeinerung der Korrespondenzmethode[3]) benutzt. Die Retardation der Wechselwirkung freier Teilchen hingegen läßt sich durch diese Methode nur in dem von Møller betrachteten asymptotischen Fall direkt behandeln. Eine Berechnung der Retardationseffekte der Wasserstoffterme, z. B., wie sie auf Grund der von Breit[4]) vorgeschlagenen Gleichung unternommen wurde[5]), läßt sich nach dem hier besprochenen Verfahren einstweilen nicht durchführen.

§ 1. Vor allem handelt es sich hier um die Idealisierung *punktförmiger* geladener Teilchen, welche sich in einem äußeren Felde mit dem Viererpotential A_i^0 $(i = 1, 2, 3, 4)$ befinden mögen. Vernachlässigen wir zunächst die Wechselwirkung der Teilchen untereinander, so genügt jedes von ihnen einer Gleichung vom Diracschen Typus:

$$\left\{\sum_{i=1}^{4} \alpha_i p_i^0 + \sigma m c\right\} \psi = 0, \tag{1}$$

[1]) C. Møller, ZS. f. Phys. **70**, 786, 1931.
[2]) O. Klein, ebenda **41**, 407, 1927.
[3]) W. Heisenberg, Ann. d. Phys. **9**, 338, 1931; vgl. L. Rosenfeld, ZS. f. Phys. **70**, 454, 1931; **71**, 273, 1931.
[4]) G. Breit, Phys. Rev. **34**, 553, 1929.
[5]) D. R. Inglis, ebenda **37**, 795, 1931.

wobei $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \sigma$ ein System Diracscher Matrizen, $-\alpha_4$ die vierreihige Einheitsmatrix und

$$\left.\begin{aligned} p_k^0 &= \frac{h}{2\pi i}\cdot\frac{\partial}{\partial x_k} + \frac{e}{c}A_k^0, \ (k = 1, 2, 3), \\ p_4^0 &= +\frac{h}{2\pi i}\cdot\frac{1}{c}\cdot\frac{\partial}{\partial t} - \frac{e}{c}A_4^0 \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

darstellen. In (2) bezeichnet $-e$ die Ladung des Teilchens. Die Eigenwerte und Eigenfunktionen der Gleichung (1) nennen wir bzw. E_n und ψ_n. Die allgemeinste Lösung läßt sich dann in der Form

$$\psi = \sum_n a_n \psi_n e^{\frac{2\pi i}{h}\cdot E_n t} \tag{3}$$

schreiben. Diesem Zustand entspricht der Viererstrom

$$s_i = e\,\psi^*\alpha_i\,\psi = e\sum_{n,\,m} a_n^* a_m \psi_n^* \alpha_i \psi_m e^{2\pi i \nu_{mn} t} \tag{4}$$

mit

$$h\nu_{mn} = E_m - E_n. \tag{5}$$

Das durch diesen Viererstrom erzeugte elektromagnetische Feld wird nach den klassischen Maxwellschen Gleichungen durch das retardierte Viererpotential

$$A_i(\mathfrak{r}) = \int \frac{[s_i(\mathfrak{r}')]}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|}\,d\mathfrak{r}'$$

beschrieben. In dieser Formel bedeutet $[s_i]$ den retardierten Wert der Funktion $s_i(t)$, d. h. den Wert im Zeitpunkt $t - \frac{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|}{c}$. Nach (4) läßt sich dies schreiben:

$$\left.\begin{aligned} A_i(\mathfrak{r}) &= \sum_{n,\,m} A_i^{nm}(\mathfrak{r}), \\ A_i^{nm}(\mathfrak{r}) &= e\,b_n^* b_m \int (\psi_n^*\alpha_i\psi_m)_{\mathfrak{r}'} \frac{e^{2\pi i \nu_{nm}\frac{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|}{c}}}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|}\cdot d\mathfrak{r}', \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

wobei

$$b_n = a_n e^{\frac{2\pi i}{h}\cdot E_n t} \tag{7}$$

gesetzt ist.

§ 2. Betrachten wir zunächst, um das Verfahren zu erläutern, zwei Teilchen verschiedener Art, die wir durch Indizes I und II unterscheiden. Ihre Wechselwirkung wollen wir der Bestimmtheit halber auffassen als die Wirkung des durch das Teilchen I erzeugten Feldes auf das Teilchen II.

Da aber die Bezeichnung der beiden Teilchen willkürlich ist, müssen die Schlußresultate in bezug auf die Indizes I und II symmetrisch sein. Wir werden finden, daß dies trotz des scheinbar unsymmetrischen Verlaufs der Rechnungen tatsächlich der Fall ist.

Nun liefert nach der Korrespondenzmethode gerade der Ausdruck (6), bezogen auf das Teilchen I, eine erste Näherung des durch dieses Teilchen erzeugten Feldes. In derselben Näherung lautet dann der Operator der dem Felde A_i^{I} entsprechenden Zusatzenergie am Orte $\mathfrak{r}^{\mathrm{II}}$ des anderen Teilchens II nach der Diracschen Theorie einfach

$$-e^{\mathrm{II}}\left[A_4^{\mathrm{I}}(\mathfrak{r}^{\mathrm{II}})+\sum_{i=1}^{3} A_i^{\mathrm{I}}(\mathfrak{r}^{\mathrm{II}})\,\alpha_i^{\mathrm{II}}\right]; \tag{8}$$

er ist offenbar relativistisch invariant.

Die so definierte Wechselwirkungsenergie müssen wir konsequenterweise als eine Störung auffassen: sie entspricht nämlich dem ersten Gliede einer Entwicklung nach Potenzen von $e^{\mathrm{I}}\,e^{\mathrm{II}}$. Diese Störung ruft einerseits eine Energieänderung E der stationären Zustände des Teilchenpaares hervor, andererseits Übergangsprozesse, woran die beiden Teilchen beteiligt sind.

Was zunächst den Wert der Störungsenergie E betrifft, so ist er im allgemeinsten Falle gegeben durch den Erwartungswert

$$E(\psi) = -e^{\mathrm{II}}\int \psi^{\mathrm{II}*}(\mathfrak{r}^{\mathrm{II}})\left\{A_4^{\mathrm{I}}(\mathfrak{r}^{\mathrm{II}})+\sum_{i=1}^{3} A_i^{\mathrm{I}}(\mathfrak{r}^{\mathrm{II}})\,\alpha_i^{\mathrm{II}}\right\}\psi^{\mathrm{II}}(\mathfrak{r}^{\mathrm{II}})\,d\,\mathfrak{r}^{\mathrm{II}} \tag{9}$$

der Wechselwirkungsenergie (8) für den Zustand $\psi^{\mathrm{II}}=\sum_n b_n^{\mathrm{II}}\,\psi_n^{\mathrm{II}}$ des Teilchens II.

Nach (6) schreibt sich (9) in der Form:

$$E(\psi) = e^{\mathrm{I}}\,e^{\mathrm{II}}\sum_{n\,m,\,r\,s} b_n^{\mathrm{I}*}\,b_m^{\mathrm{I}}\,b_r^{\mathrm{II}*}\,b_s^{\mathrm{II}}\,A_{n\,m,\,r\,s}, \tag{10}$$

wobei zunächst

$$A_{n\,m,\,r\,s} = \iint\Big\{(\psi_n^{\mathrm{I}*}\,\psi_m^{\mathrm{I}})_{\mathfrak{r}^{\mathrm{I}}}(\psi_r^{\mathrm{II}*}\,\psi_s^{\mathrm{II}})_{\mathfrak{r}^{\mathrm{II}}} - \sum_{i=1}(\psi_n^{\mathrm{I}*}\,\alpha_i^{\mathrm{I}}\,\psi_m^{l})_{\mathfrak{r}^{\mathrm{I}}}(\psi_r^{\mathrm{II}*}\,\alpha_i^{\mathrm{II}}\,\psi_s^{\mathrm{II}})_{\mathfrak{r}^{\mathrm{II}}}\Big\}$$

$$\cdot\frac{e^{2\pi i\,\nu_{n\,m}^{\mathrm{I}}\frac{|\mathfrak{r}^{\mathrm{I}}-\mathfrak{r}^{\mathrm{II}}|}{c}}}{|\mathfrak{r}^{\mathrm{I}}-\mathfrak{r}^{\mathrm{II}}|}\cdot d\,\mathfrak{r}^{\mathrm{I}}\,d\,\mathfrak{r}^{\mathrm{II}} \tag{11}$$

gesetzt ist.

Die Erweiterung auf den Fall der Wechselwirkung einer beliebigen Anzahl von Teilchen der Art I mit einer beliebigen Anzahl von Teilchen der Art II ergibt sich nach Heisenbergs Vorschlag ohne weiteres daraus,

daß man die verschiedenen Amplituden $b_n^{\mathrm{I}}, b_n^{\mathrm{II}}$ als q-Zahlen behandelt, die den üblichen Vertauschungsrelationen genügen.

Wenn wir nun den „ungestörten" Zustand durch die Angabe der Anzahlen $N_n = b_n^* b_n$ von Teilchen in den verschiedenen stationären Zuständen E_n beschreiben, so bekommen wir den Wert der Störungsenergie E, indem wir $E(\psi)$ über die Phasen der b_n mitteln und die gegebenen N_n-Werte einsetzen. Nach Mittelung über die Phasen, d. h. in der q-Zahlsprache Bildung der Diagonalelemente, bleiben in der Summation nur diejenigen Glieder übrig, für welche $n = m$, $r = s$ ist. Wir bekommen also

$$E = e^{\mathrm{I}} e^{\mathrm{II}} \sum_{n,\, r} N_n^{\mathrm{I}} N_r^{\mathrm{II}} A_{n\,n,\, r\,r},$$

einen in I und II symmetrischen Ausdruck.

Gehen wir jetzt zur Untersuchung der Übergangsprozesse über, bei denen das Teilchen I von einem Zustand n in den Zustand m übergeht, während das Teilchen II vom Zustand r in den Zustand s übergeführt wird. Im Falle gebundener Teilchen, mit diskreten stationären Zuständen $E_n^{\mathrm{I}}, E_r^{\mathrm{II}}$, kommen solche Prozesse im allgemeinen nicht vor, da die Bedingung der Erhaltung der Energie oder die Resonanzbedingung

$$E_n^{\mathrm{I}} + E_r^{\mathrm{II}} = E_m^{\mathrm{I}} + E_s^{\mathrm{II}}$$

oder

$$\nu_{n\,m}^{\mathrm{I}} = -\nu_{r\,s}^{\mathrm{II}} \tag{12}$$

im allgemeinen nicht erfüllt ist. Anders im Falle freier Teilchen, mit kontinuierlichem Energiespektrum, der von Møller (l. c.) behandelt ist. Gemäß dem Korrespondenzverfahren haben wir als wirkendes Feld des Teilchens I den Anteil $A_i^{n\,m\,\mathrm{I}}$ anzusehen. Wenn die Bedingung (12) befriedigt ist, ist dann die Wahrscheinlichkeit des Prozesses $n \to m$, $r \to s$ proportional dem Quadrat des Betrages des Matrixelementes

$$-e^{\mathrm{II}} \int \psi_r^{\mathrm{II}*}(\mathfrak{r}^{\mathrm{II}}) \left\{ A_4^{n\,m\,\mathrm{I}}(\mathfrak{r}^{\mathrm{II}}) + \sum_{i=1}^{3} A_i^{n\,m\,\mathrm{I}}(\mathfrak{r}^{\mathrm{II}})\, \alpha_i^{\mathrm{II}} \right\} \psi_s^{\mathrm{II}}(\mathfrak{r}^{\mathrm{II}})\, d\mathfrak{r}^{\mathrm{II}}$$

oder

$$e^{\mathrm{I}} e^{\mathrm{II}}\, b_n^{\mathrm{I}*} b_m^{\mathrm{I}}\, b_r^{\mathrm{II}*} b_s^{\mathrm{II}}\, A_{n\,m,\, r\,s}. \tag{13}$$

Dieser Ausdruck ist wegen der Impulserhaltung wiederum in I und II symmetrisch.

§ 3. Wir wollen nun die im vorigen angedeutete Methode im Falle einer beliebigen Anzahl gleicher Teilchen näher ausführen. Die Formel (10) nimmt jetzt die Form an:

$$E(\psi) = \frac{e^2}{2} \sum_{n\,m,\, r\,s} b_n^* b_r^* b_s b_m A_{n\,m,\, r\,s}; \tag{14}$$

der Faktor $\frac{1}{2}$ in (14) rührt natürlich daher, daß man durch die angedeutete Summation über alle vier Indizes unabhängig voneinander den Anteil jedes Elektronenpaares doppelt zählt[1]). Wenn man beachtet, daß man in (14) $A_{nm,\,rs}$ durch $A_{rs,\,nm}$ ersetzen kann, so kann man statt (11) jetzt

$$A_{nm,\,rs} = \iint \{(\psi_n^* \psi_m)_{\mathfrak{r}'} (\psi_r^* \psi_s)_{\mathfrak{r}''} - \sum_{i=1}^{3} (\psi_n^* \alpha_i \psi_m)_{\mathfrak{r}'} (\psi_r^* \alpha_i \psi_s)_{\mathfrak{r}''}\}$$
$$\cdot \frac{1}{2}\left(e^{2\pi i \nu_{nm} \frac{|\mathfrak{r}'-\mathfrak{r}''|}{c}} + e^{2\pi i \nu_{rs} \frac{|\mathfrak{r}'-\mathfrak{r}''|}{c}}\right) \cdot \frac{1}{|\mathfrak{r}'-\mathfrak{r}''|}\, d\mathfrak{r}'\, d\mathfrak{r}'' \qquad (15)$$

einführen; dieser Ausdruck ist von selbst in bezug auf das Teilchenpaar symmetrisch.

Die Reihenfolge der Amplituden b_n in (14) ist vom Standpunkt der Korrespondenz willkürlich. Ihre Feststellung bildet eine besondere Vorschrift, welche nach einer wohlbekannten Bemerkung von Jordan und Klein[2]) so gewählt werden kann, daß die unendlichen Selbstenergieglieder automatisch eliminiert werden. In Formel (14) wurde die bei der Fermischen Statistik zu wählende[3]) Reihenfolge ausgeschrieben; für die Bose-Einsteinsche Statistik gilt[2]) die Reihenfolge $b_n^* b_r^* b_m b_s$.

Im jetzigen Falle ergibt die Mittelung über die Phasen (es muß entweder $n = m$, $r = s$ oder $n = s$, $r = m$ sein) für die Energiestörung

$$E = \frac{e^2}{2}\left\{\sum_{n,m}{}' b_n^* b_m^* b_n b_m A_{nm,\,mn} + \sum_{n,m} b_n^* b_m^* b_m b_n A_{nn,\,mm}\right\}, \qquad (16)$$

und einen analogen Ausdruck im Falle der Boseschen Statistik. Wie man leicht an Hand der Vertauschungsrelationen für die b_n nachrechnet, unterscheidet sich die Formel (16) von der entsprechenden, auf Grund der Quantenelektrodynamik nach umständlichen Rechnungen von Breit (l. c.) abgeleiteten, nur durch das Nichtauftreten der unendlichen Selbstenergie: denn ihre Form stimmt zunächst überein mit der Formel (117) der Heisenberg-Paulischen Arbeit[4]) (wobei zu berücksichtigen ist, daß in dieser letzten die Glieder in $N_s^0 (N_s^0 - 1)$ bei Fermischer Statistik immer Null sind); ferner ist nach (15)

$$A_{nm,\,mn} = \iint \{(\psi_n^* \psi_m)_{\mathfrak{r}'} (\psi_m^* \psi_n)_{\mathfrak{r}''} - \sum_{i=1}^{3} (\psi_n^* \alpha_i \psi_m)_{\mathfrak{r}'} (\psi_m^* \alpha_i \psi_n)_{\mathfrak{r}''}\}$$
$$\cdot \cos 2\pi\, \nu_{nm} \frac{|\mathfrak{r}'-\mathfrak{r}''|}{c} \cdot \frac{1}{|\mathfrak{r}'-\mathfrak{r}''|}\, d\mathfrak{r}'\, d\mathfrak{r}'', \qquad (17)$$

[1]) Vgl. L. Landau u. R. Peierls, ZS. f. Phys. **62**, 194, 1930.
[2]) P. Jordan u. O. Klein, ebenda **45**, 751, 1927.
[3]) P. Jordan u. E. Wigner, ebenda **47**, 631, 1928.
[4]) W. Heisenberg u. W. Pauli, ebenda **56**, 54, 1929.

was bis auf die Bezeichnung mit der Breitschen Formel (63) bis (64) identisch ist. Bei seiner approximativen Auswertung des Ausdruckes (17) stößt Breit[1]) auf gewisse Glieder, die im Widerspruch zum Korrespondenzprinzip von h unabhängig sind; in einem Verfahren, wo jedes Ergebnis in direkter Anlehnung an das Korrespondenzargument gedeutet wird, können solche Glieder in einem physikalisch sinnvollen Resultat nicht auftreten; übrigens sind sie e^4 proportional und können folglich im Sinne unseres nach Potenzen von e^2 fortschreitenden Näherungsverfahrens nicht konsequent beibehalten werden.

Was nun die Übergangsprozesse angeht, so ist im Falle gleicher Teilchen die Resonanzbedingung (12) immer erfüllbar. Ferner tritt hier der wohlbekannte „Austauscheffekt" auf. In diesem Falle weiß man nämlich nur, daß nach dem Prozeß die Anzahl der Teilchen in den Zuständen n und r je um Eins verkleinert, die Anzahl der Teilchen in den Zuständen m und s je um Eins vergrößert ist; man weiß aber nicht, was für einen individuellen Übergangsprozeß jedes der beiden am Gesamtprozeß beteiligten Teilchen erleidet; um diesen Austauscheffekt zu berücksichtigen, muß man einfach, wie man leicht überlegt, die Summe der den vier möglichen Kombinationen individueller Prozesse entsprechenden Matrixelemente bilden:

$$\frac{e^2}{2}\{b_n^* b_r^* b_s b_m (A_{nm,\,rs} + A_{rs,\,nm}) + b_n^* b_r^* b_m b_s (A_{ns,\,rm} + A_{rm,\,ns})\},$$

d. h. (wenn $E_s \neq E_m$)

$$e^2 b_n^* b_r^* b_s b_m (A_{nm,\,rs} - A_{ns,\,rm})$$

(Entsprechendes im Bose-Einsteinschen Fall); deren Betragsquadrat gibt dann die gesuchte Wahrscheinlichkeit.

§ 4. Die Ergebnisse des vorigen Paragraphen lassen sich in eine formale Regel zusammenfassen, die eine vollständige Analogie zu der nichtrelativistischen Klein-Jordanschen Behandlung des Problems (l. c.) aufweist: Man betrachte die Wechselwirkungsenergie

$$\frac{e^2}{2} \sum_{n,m,r,s} b_n^* b_r^* b_s b_m A_{nm,\,rs}$$

als eine Hamiltonsche Störungsfunktion in den q-Zahlvariablen b_n, b_n^* und wende auf sie die wohlbekannten Resultate der gewöhnlichen quantenmechanischen Störungstheorie an. Die Koeffizienten $A_{nm,\,rs}$ werden dabei durch (15) gegeben, und die b_n, b_n^* genügen den Vertauschungsrelationen der Fermischen Statistik. (Bei Boseschen Statistik hat man, wie gesagt,

[1]) G. Breit, Phys. Rev. **36**, 383, 1930.

eine andere Reihenfolge der Faktoren im Energieausdruck, sowie andere Vertauschungsrelationen.)

Ein wesentlicher Unterschied gegenüber dem nicht-relativistischen Fall ist der, daß man im Konfigurationsraum keine Hamiltonfunktion streng bekommen kann.

§ 5. Zum Schluß wollen wir noch eine Bemerkung hinzufügen über die wichtige Anwendung der im Vorhergehenden besprochenen Methode auf das Heliumproblem. Um die Feinstruktureffekte zu berechnen, kann man, wie Breit (l. c.) es tut, die Schematisierung eines Zweielektronenproblems zugrunde legen, indem man das Kernfeld als äußeres Feld betrachtet. Denn die Verschiebung, die von der Mitbewegung des Kerns herrührt, übt in erster Näherung keinen Einfluß auf die relativen Retardationseffekte der Feinstrukturkomponenten aus. Die höheren Näherungen ergeben Effekte, die bereits innerhalb der Unschärfe der stationären Zustände liegen; die Strahlungskräfte, welche diese Unschärfe verursachen, sind prinzipiell aus der vorigen Behandlung ausgeschlossen, obwohl sie natürlich auch ihrerseits korrespondenzmäßig berücksichtigt werden können[1]). Diese Einschränkung trifft offenbar auch die Breitsche Behandlung.

Professor N. Bohr sowie Dr. C. Møller und Dr. M. Delbrück danke ich herzlichst für freundliche Diskussionen.

Kopenhagen, Institut for teoretisk Fysik, September 1931.

[1]) Vgl. L. Rosenfeld, ZS. f. Phys. **71**, 273, 1931.

Über das magnetische Verhalten des Kobaltatoms[1]).

Von **Hans Vatter** in Berlin-Siemensstadt.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 23. September 1931.)

Es wird eine Methode zur Erzeugung von Atomstrahlen von Kobalt und anderen schwer schmelzenden Metallen angegeben. Der Stern-Gerlachsche Versuch mit Kobalt ergibt eine Multiplettstruktur der Niederschläge. Das größte magnetische Moment des Kobaltatoms wurde zu 5,8 Bohrschen Magnetonen gemessen.

Aufgabe vorliegender Untersuchungen war die Bestimmung des magnetischen Moments des Kobaltatoms nach der Stern-Gerlachschen Methode der Richtungsquantelung im Magnetfeld[2]).

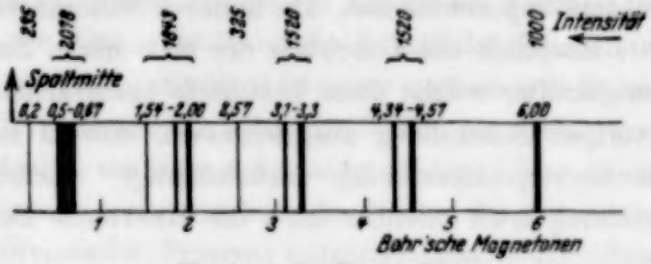


Fig. 1. Aufspaltungsschema.

Es sollen sich theoretisch nach Multiplett und Zeemaneffekt 14 verschiedene Einstellungsmöglichkeiten der Momentachse des Atoms ergeben mit den für eine Verdampfungstemperatur von 1773° abs. berechneten Intensitäten (Fig. 1). Die Kreuze bezeichnen die metastabilen Zustände; die benachbarten Komponenten sind durch Klammern zusammengefaßt.

Magnetisches Moment . .	0,20	0,51	0,60	0,62	0,67*	1,54	1,86	2,00*
Intensität	235	323	235	520	1000	323	520	1000
				2078			**1843**	
Magnetisches Moment . .	2,57	3,10	3,33*	4,33	4,67*	6,00		
Intensität	325	520	1000	520	1000	1000		
		1520		**1520**				

Eine so große Dispersion ist im Atomstrahlversuch vorerst ausgeschlossen. Dennoch wurde der Versuch ausgeführt, weil wegen der stark verschiedenen Intensitäten wenigstens die stärksten Komponenten zu erwarten waren.

§ 1. Die Apparatur. In Fig. 2 ist die Apparatur schematisch dargestellt. Aus der über dem Ofen befindlichen Metalldampfwolke wird durch die Spalte S_1 und S_2 ein Atomstrahl ausgeblendet, der hinter dem Spalt S_2 in

[1]) Tübinger Dissertation 1929.

[2]) W. Gerlach u. O. Stern, Ann. d. Phys. **74**, 673, 1924; **76**, 164, 1925.

ein inhomogenes Magnetfeld eintritt. Unmittelbar hinter dem Magnetfeld befindet sich das Auffangeplättchen aus Glas. Sämtliche Teile sind starr verbunden in einem hochevakuierten Gefäß eingeschlossen. Der vertikale Aufbau der Versuchsanordnung war durch die Verwendung eines neuartigen Schmelzöfchens (brauchbar für Temperaturen bis 1800° C) gegeben.

a) Der Ofen. Zur Verdampfung des Kobalts ist eine Temperatur von 1500 bis 1600° C erforderlich, die während einer Zeitdauer von 1 bis 2 Stunden mit möglichster Konstanz aufrecht erhalten werden muß. Versuche mit Schmelzöfchen aus Marquardtrohr in der bisher gebrauchten Form zeigten, daß bei einer Temperatur von 1500° C die Marquardtsche Masse aus dem Innern des Ofens schon zu stark heraus verdampft, und so den Metallatomstrahl bzw. seinen Niederschlag verunreinigt. Das Auffangeplättchen

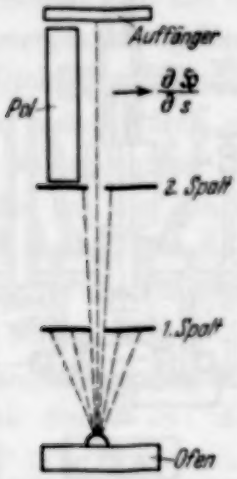


Fig. 2. Prinzipielle Versuchsanordnung.

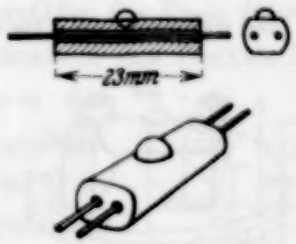


Fig. 3. Der elektrische Ofen.

wird schon nach kurzer Zeit mit einem leicht abblätternden Quarzbelag bedeckt. Daher mußte das Prinzip des geschlossenen Öfchens verlassen werden.

Der offene Ofen besteht aus einem 23 mm langen, 6 mm starken Stäbchen aus Marquardtscher Masse, das mit zwei Längsbohrungen von 1 mm Weite und einem kleinen Näpfchen in der Mitte zum Einfüllen des zu verdampfenden Materials versehen ist (Fig. 3). In die Längsbohrungen werden zwei 35 mm lange und 0,6 mm starke Wolframdrähte eingeführt, deren Enden unter zwei starken, den Heizstrom zuführenden Messingbacken untergeklemmt sind. Diese sind auf einer Messingplatte befestigt (Fig. 4a), der eine direkt, der andere mit Glimmer isoliert. Zur Heizung des Öfchens wurde Wechselstrom von 6 bis 10 Volt Spannung verwendet. Der Ofen entgaste sich sehr schnell; in etwa 10 Minuten war eine Temperatur von 1600 bis 1800° C bei höchstem Vakuum erreicht. Die Stromstärke, die anfangs 20 Amp. ist, wurde dabei auf 75 bis 80 Amp. erhöht.

Beim Betrieb des Ofens zeigte sich, daß der mit der Deckelplatte des Ofens mit Silber verlötete Messingbacken viel besser gekühlt war, als der zweite Backen, der die Glimmerisolation gegen die Deckelplatte hatte, was eine Abwanderung des Temperaturmaximums von der Mitte des Öfchens nach der weniger gut gekühlten Seite zur Folge hatte. Das anfänglich im Näpfchen verflüssigte Metall erstarrte deshalb bald wieder.

Dieser Mißstand wurde nach einigen Versuchen durch geeignete Konstruktion (Fig. 4b) der Deckelplatte vollständig behoben: die beiden vertikalen Backen von den Dimensionen $5 \times 10 \times 12\,\text{mm}^3$ und $5 \times 13 \times 12\,\text{mm}^3$

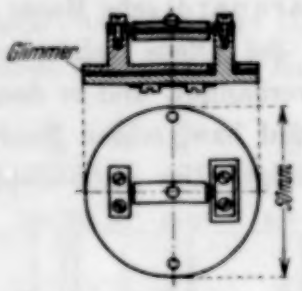


Fig. 4a. Die Haltevorrichtung für den Ofen

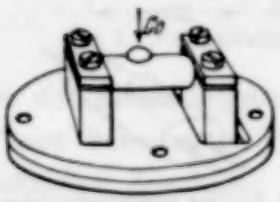


Fig. 4b. Ansicht des elektrischen Ofens.

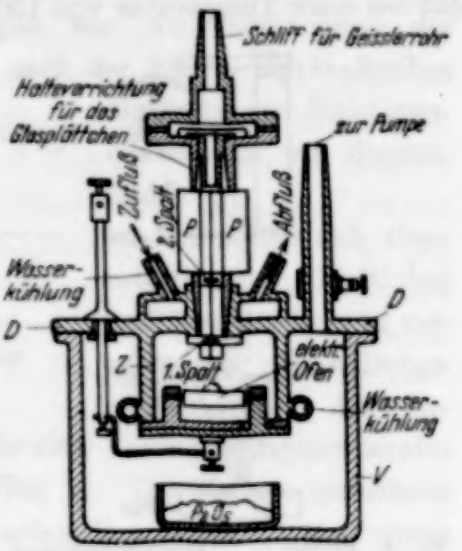


Fig. 5. Atomstrahlapparatur.

wurden auf je eine Messingplatte von 3 mm Stärke und 50 mm Durchmesser mit Silber aufgelötet und dann beide Platten unter Zwischenlegen einer Glimmerschicht von 0,1 mm Stärke so miteinander verschraubt, daß der eine Backen durch eine Aussparung der oberen Platte geht und dann auf gleicher Höhe mit dem anderen Backen endet (Fig. 4a, b). Auf diese Weise ist durch die sehr große Berührungsfläche der beiden Metalldeckel ein ausgezeichneter Wärmeausgleich geschaffen.

b) Das Vakuumgefäß. Das Vakuumgefäß V (Fig. 5) — ein gewöhnliches Konservenglas von 12 cm Höhe und 12,5 cm Durchmesser — wurde mit einem 5 mm starken, auf der Rückseite sehr sauber abgedrehten Messingdeckel D verschlossen. Um eine gute Dichtung zu erhalten, ist der Deckel nicht abzuschleifen (gerade die Drehrillen dichten mit Fett sehr gut), wohl aber der rauh vorgeschliffene Rand des Konservenglases.

Alle Durchführungen ins Vakuum gingen durch den Messingdeckel D. Der Anschlußstutzen für die Pumpenleitung wurde eingelötet. Die Strom-

zuführung (5 mm starker Kupferdraht) ist durch Glimmer isoliert, mit dem Deckel verschraubt und mit Picein sorgfältig abgedichtet. Die Einführung wurde in die Nähe der Eintrittsstelle der Wasserkühlung gelegt, um bei hohen Stromstärken ein Weichwerden des Piceins zu verhindern. Man konnte sie ohne störende Erwärmung mit Stromstärken bis 100 Amp. belasten.

Der in der Mitte des Metalldeckels eingelötete Schliffmantel, der zur Aufnahme des Polgehäuses dient, ist, um eine Erwärmung des Schliffes durch die Ofenstrahlung zu verhindern, von einer wasserdurchspülten Metallkapsel umgeben.

Die Metallplatte mit dem Öfchen (Fig. 4b) wurde am unteren Rande eines wassergekühlten Messingzylinders Z so verschraubt (Fig. 5), daß sich das Öfchen in horizontaler Lage im Innern des Zylinders befand, aber doch von außen durch einige Schaulöcher beobachtet werden konnte.

Die Wasserkühlung des Zylinders bestand aus einem 6 mm weiten Kupferrohr, das um den unteren Rand desselben geschlungen war, und durch den starken Metalldeckel des Vakuumgefäßes ins Freie führte. Der Schutzzylinder des Öfchens wurde an der Rückseite des Deckels befestigt und die beiden nach außen führenden Enden der Kühlschlange in entsprechende Bohrungen eingelötet.

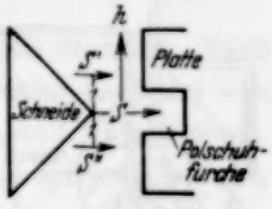


Fig. 6. Interferrikum des inhomogenen Feldes.

c) Die Spalte und das Polgehäuse. Das Polgehäuse P (Fig. 5) mit den beiden auf der Schneide L befestigten Spalten S_1 und S_2 wurde von den früheren Versuchen mit geringen Abänderungen übernommen (Fig. 6). Die Länge des Eisenteiles der Schneide betrug bei allen Versuchen 30 mm, ihr Schneidenwinkel war 90° Zwischen Schneide und Plattenebene war ein Abstand von 0,9 mm. Di Furche der Platte war 1 mm breit und 1,5 mm tief.

Die Spalte waren nach Art der Spektrometerspalte gebaut; ihre Breite konnte durch Verschieben beider Spaltbacken genau eingestellt werden. Bei dem Ofenspalt S_1 ließ sich die Länge des Spaltes durch Verstellen zweier hinter den Spaltbacken senkrecht zu diesen verschiebbaren Messingplättchen begrenzen.

Das Polgehäuse (Fig. 5) wurde mit dem am unteren Ende angedrehten Schliffkonus in den Schliffmantel der Deckelplatte des Vakuumgefäßes eingeführt und von unten durch Aufschrauben eines Ringes verspannt. Am oberen Ende trug es eine Vorrichtung zum Halten des Auffangeplättchens aus Glas. Durch die vollkommen zentrale Anordnung des Öfchens ist die Justierung des Atomstrahles sehr einfach. Man braucht nur die Einspann-

backen des Ofens zu lockern und kann dann denselben so verschieben, daß er mit der Verlängerung der Schneidenkante zusammenfällt.

d) Justierung. Die genaue Justierung des Atomstrahles in der Weise, daß er vollkommen parallel und in einem genau meßbaren Abstand zur Schneidenkante verläuft, kann mit großer Genauigkeit durch ein paar Atomstrahlversuche mit einem leicht verdampfbaren Material (Ag oder Cu) ausgeführt werden. Man stellt zuvor beide Spalte unter dem Mikroskop auf gleiche Höhe über der Schneide ein und macht dann einen Versuch mit Kupfer oder Silber. Bei diesem Versuch nimmt man die Dampfdichte etwas zu groß. Man erhält dann außer dem scharfen Spaltbild noch einen diffusen Niederschlag auf der Glasplatte, der dem Profil des Polgehäuses genau entspricht. Es zeichnet sich der Schatten der Schneide und Platte auf dem Glasplättchen sehr genau ab. Durch Ausmessung des Niederschlages läßt sich dann der Abstand Spaltmitte—Schneidenkante genau bestimmen, und mit den unter dem Mikroskop gemessenen Abständen vergleichen. Mit zwei bis drei Versuchen kann eine fast vollkommene Parallelität in einfachster Weise erreicht werden.

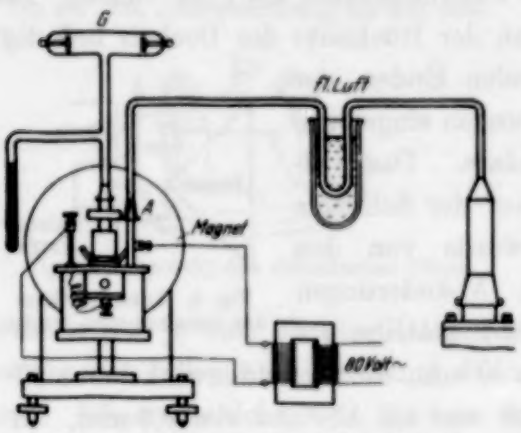


Fig. 7. Gesamtaufbau (schematisch).

e) Gesamtanordnung (Fig. 7). Zum Evakuieren der Apparatur wurde eine dreistufige Leybold-sche Stahlquecksilberpumpe verwendet. Von der Apparatur zur Pumpe führte eine 20 mm weite Glasrohrleitung (Bügel) mit eingeschaltetem U-Rohr als Hg-Falle. Zur Vakuumkontrolle diente ein Geisslerrohr an der von der Pumpe am weitesten abgelegenen Stelle. Da der ganze Spaltraum durch den sehr engen Ofenspalt S_1 auszupumpen war, wurde eine mit Kokosnußkohle gefüllte Ansatzröhre seitlich an den die Polschuhe und das Auffangeplättchen enthaltenden Raum angesetzt.

Zum Austrocknen der Apparatur wurde ins Innere des Vakuumgefäßes ein kleines Schälchen mit Phosphorpentoxyd gebracht, was einen sehr günstigen Einfluß auf das Vakuum hatte. Wird jedoch das P_2O_5 nach mehreren Versuchen an der Oberfläche feucht und klebrig, so muß es sofort erneuert werden, da es dann keinen verbessernden, sondern einen stark verschlechternden Einfluß ausübt.

§ 2. Die Ausführung des Versuches. Vor jedem Versuch wurden die der Verschmutzung durch Fettdämpfe und Metallniederschläge am stärksten ausgesetzten Teile der Apparatur — Vakuumgefäß, Spalte, Schneide, Kühlzylinder — sehr sorgfältig durch Abwaschen mit Benzol und heißem Seifenwasser und Nachspülen mit kochendem Wasser gereinigt. Mit ganz besonderer Sorgfalt wurden die Spalte und die Schneide gereinigt, da hier eine ganz geringe Fettspur ein vollständiges Mißlingen des Versuches zur Folge hat.

Hierauf wird die Breite der Spalte unter dem Mikroskop mit Hilfe des Okularmikrometers eingestellt. Der Ofenspalt S_1 hatte bei den meisten Versuchen eine Breite von etwa 80 bis 100 μ, während der Abbildespalt etwa $^2/_3$ dieser Breite hatte.

Sodann wird die Schneide, vorderhand noch ohne Spalte, in die Schwalbenschwanzführung des Polgehäuses eingesetzt und das Verdampfungsnäpfchen genau in der Verlängerung der Schneidenkante eingestellt. Ist dies der Fall, so wird dasselbe mit etwa 100 mg Kobalt[1]) gefüllt und die Spalte auf der Schneide befestigt. Um ein Herausfallen der Kobaltstückchen zu verhindern, bindet man sie mit einem Kokonfaden am Öfchen fest.

Die Versuchsdauer beträgt im allgemeinen ein bis zwei Stunden. Nach dieser Zeit wird der Apparat geöffnet und der Niederschlag nach der von Estermann und Stern[2]) angegebenen Methode entwickelt. Die Kobaltniederschläge lassen sich sehr leicht entwickeln. Es gelingt jedoch nicht, zwischen den einzelnen Entwicklungen das Plättchen zum Mikrophotographieren der einzelnen Entwicklungsphasen zu trocknen. Offenbar oxydiert dann das Kobalt. Mehr als fünf Entwicklungen hintereinander zu machen hatte keinen Zweck, da später gerne eine Schleierung des Niederschlages eintritt. Die Niederschläge wurden nach der Entwicklung rasch getrocknet und mit einem Tropfen Kanadabalsam auf eine sauber gereinigte Glasplatte, Schichtseite nach unten, aufgekittet. An der Luft waren sie nicht haltbar.

§ 3. Die Ausmessung der Inhomogenität des Magnetfeldes. Zur Ausmessung der Inhomogenität des Magnetfeldes wurden folgende zwei Methoden angewandt:

a) Aus der Änderung des Widerstandes eines Wismutdrahtes im magnetischen Felde durch Messung der Feldstärke von Punkt zu Punkt in der Richtung *s*.

[1]) Reinstes Metall, bezogen von Schuchardt.

[2]) I. Estermann u. O. Stern, ZS. f. phys. Chem. **106**, 399, 1923.

b) Aus der Abstoßung, die ein diamagnetischer Körper im inhomogenen Magnetfeld erleidet.

Die Versuchsanordnung der ersten Methode war folgende: Die beiden Spalte S_1 und S_2 wurden von der Schneide entfernt und dann an den Enden des Eisenteiles der Schneide zwei Hartgummiklötzchen angeschraubt, zwischen denen ein 0,16 mm starker, 30 mm langer Wismutdraht gespannt war (Fig. 8). Der Wismutdraht war an zwei, auf den Hartgummiklötzchen vertikal verschiebbaren Messinglamellen mit Woodschem Metall angelötet. Von diesen führte je ein Anschlußdraht zur Meßanordnung.

Fig. 8.
Ausmessung des Feldes durch Wismutdraht.

Die Schneide wurde in das Polgehäuse eingesetzt und dieses, in derselben Lage wie beim Atomstrahlversuch, zwischen die Pole eines Elektromagneten gebracht. Der Wismutdraht war in eine Verzweigung einer Wheatstoneschen Brückenschaltung eingebaut. Um eine Erwärmung des Wismutdrahtes und der Lötstellen zu vermeiden, wurde mit sehr schwachen Strömen gearbeitet.

Um eine Messung der Inhomogenität $d\mathfrak{H}/ds$ in der Richtung s auszuführen, mußte der Draht mit den Lamellen in dieser Richtung von Punkt zu Punkt verschoben werden. Der Abstand des Drahtes von der Schneide wurde vor und nach jeder Messung unter dem Mikroskop mit Hilfe eines Okularmikrometers auf etwa $^2/_{100}$ mm genau bestimmt.

Der Wismutdraht wurde nachher bei verschiedenen Feldstärken zwischen den flachen Polen des großen Elektromagneten geeicht.

Bei der Methode b) (Messung der Inhomogenität $d\mathfrak{H}/ds$ aus der Abstoßung eines diamagnetischen Körpers im inhomogenen Magnetfeld) wurde die Messung in ähnlicher Weise ausgeführt, wie sie von Leu[1]) angegeben wurde.

Ein an einem stabilen Quarzfaden befestigtes Wismutstäbchen von etwa 3 mm Länge und 0,16 mm Durchmesser wird in einen bestimmten Abstand zur Schneide gebracht und dann der Ablenkungswinkel des an einem Ende eingespannten Quarzfadens unter dem Einfluß des Magnetfeldes in der Richtung s ermittelt. Die elastische Kraft des Quarzfadens kommt an einer bestimmten Stelle des Magnetfeldes mit der magnetischen Abstoßungskraft ins Gleichgewicht und an diesem Punkte des Feldes ist die Abstoßungskraft

$$K_s = v \cdot \varkappa \cdot \mathfrak{H} \cdot \frac{d\mathfrak{H}}{ds}. \qquad (1)$$

[1]) A. Leu, ZS. f. Phys. **41**, 551, 1927.

Man erhält daraus die Inhomogenität des Feldes in der Richtung s

$$\frac{\mathfrak{H} \cdot d\mathfrak{H}}{|\mathfrak{H}|\, ds} = \frac{K_s}{v \cdot \varkappa \cdot |\mathfrak{H}|}, \tag{2}$$

wobei $\varkappa$ die Suszeptibilität des Wismuts und v das Volumen des Wismutstäbchens ist. Die absolute Eichung des Quarzfadens in Dyn zur Ermittlung von K_s geschieht in der Weise, daß man den an einem Ende eingespannten Quarzfaden in horizontale Lage bringt und dann an der Stelle, wo später das Wismutstäbchen angekittet wird, mit einem bestimmten Gewicht belastet.

Um eine genaue Bestimmung des Abstandes des Probekörpers zu ermöglichen, wurde der Quarzfaden auf einem am Ende der Eisenschneide

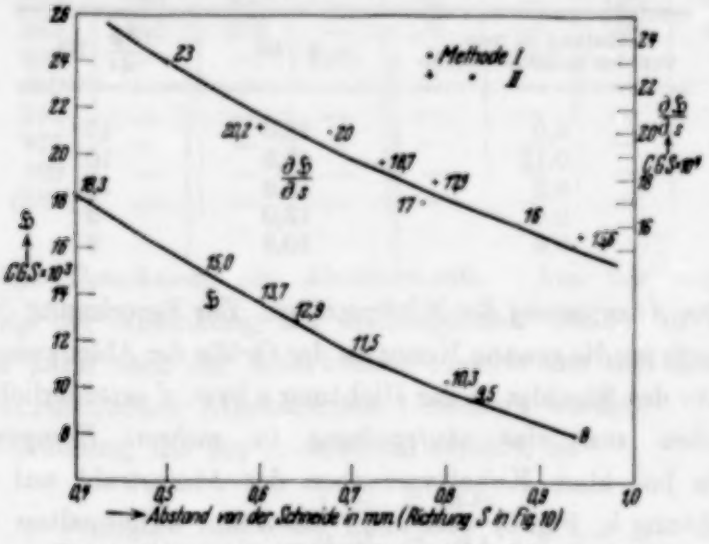


Fig. 9. Messung der Feldstärke und der Inhomogenität.

(in der für den Spalt S_2 vorgesehenen Ausfräsung) befestigten Messingklötzchen aufgekittet. Der Abstand des Wismutstäbchens von der Schneide konnte so unter dem Mikroskop auf etwa 0,02 mm genau bestimmt werden. Durch Unterlegen von dünnen Plättchen unter das Messingklötzchen kann der Abstand in sehr feinen Grenzen variiert werden.

Das Wismutdrähtchen wurde, nachdem eine genaue Volumenbestimmung auf einer hochempfindlichen Mikrowaage gemacht wurde, mit einer *Spur* Schellack am Quarzfaden befestigt. Vor dem Ankitten wurde festgestellt, daß das System allein, jedoch schon mit der zum Ankitten erforderlichen Schellackmenge, keine Ablenkung im magnetischen Felde erfährt.

Die Daten der Meßanordnung sind:

Quarzfaden	Länge 6,3 cm	Wismutkörper	Länge 3 mm
	Dicke 0,009 mm		Dicke 0,16 mm
			Volumen 0,068 mm³

1 mg bewirkte einen Ausschlag von 16 Skalenteilen. Die Suszeptibilität des Wismuts wurde zu $-13{,}5 \cdot 10^{-6}$ angesetzt.

Die Meßergebnisse sind in der Fig. 9 zusammengestellt. Die Werte für $d\mathfrak{H}/ds$ stimmen auf 2 bis 4% miteinander überein.

Da im Bereich des maximalen Feldes (längs s, Fig. 6) vor allem bei starkem Niederschlag eine Messung des Atomstrahles nicht möglich ist, wurde Feld und Inhomogenität auch seitlich der Schneide (längs s', Fig. 6) bestimmt. Die Inhomogenität war hier sehr konstant, wie die folgende Tabelle zeigt.

Tabelle 1.
Inhomogenität des Feldes in der Richtung s' (Fig. 10).

Abstand in mm von der Schneidenebene	$\mathfrak{H} \cdot 10^3$	$\frac{d\mathfrak{H}}{ds} \cdot 10^4$
0,0	18,0	12
0,12	15,8	10
0,3	13,9	10
0,4	13,0	9
0,6	10,8	9

§ 4. Die Ausmessung der Niederschläge. Zur Berechnung des magnetischen Moments ist die genaue Kenntnis der Größe der Ablenkung der Atome von der Mitte des Strahles in der Richtung s bzw. s' erforderlich. *Bei allen Kobaltversuchen war eine Aufspaltung in mehrere Komponenten vorhanden.* Da bei allen Kobaltversuchen der Atomstrahl auf eine Breite (in der Richtung h, Fig. 6) von mehr als 5 mm aufgespalten war, wurde die Größe der Ablenkung nicht nur in der Symmetrieebene s, sondern auch im Abstand von 1 mm auf beiden Seiten (s' und s'') aufgenommen. Dadurch wurde die Genauigkeit der Atommomentbestimmung nicht unwesentlich gesteigert, da, infolge des gleichmäßigen Verlaufs der Inhomogenität an dieser Stelle, sowohl die angezogenen als auch die abgestoßenen Atome für die Rechnung verwendet werden konnten.

Bei einem Teil der Niederschläge waren die mittleren Komponenten über den stets vorhandenen allgemeinen Untergrund nur schwach angedeutet, so daß eine Ausmessung unter dem Mikroskop sich als unmöglich erwies. Diese Komponenten fehlen in der Tabelle bei manchen Niederschlägen. Um volle Sicherheit über die mehrfache Aufspaltung zu erhalten, wurde eine Reihe von Aufnahmen unter verschiedenen Bedingungen durch Variation des Feldes und des Abstandes des unabgelenkten Strahles von der Polschneide hergestellt. Hieraus erklären sich die verschiedenen Größen für entsprechende Aufspaltungskomponenten in der folgenden Tabelle 2.

Von den 15 Versuchen mit Feld konnten 8 sicher ausgemessen werden; die übrigen hatten zu ungleichmäßige Struktur des Niederschlags, jedoch zeigten sie qualitativ keine Unterschiede gegen die genannten. Die sicheren Messungen werden in der Tabelle 2 gegeben.

Tabelle 2. Die Ausmessung der Kobaltniederschläge.

Versuchs-Nr.	Aufspaltung in 1/1000 mm in Richtung s' (1 mm seitlich der Symmetrieebene) angezogen					abgestoßen			
	4	3	2	1	0	1	2	3	4
24[1]	318	238	—	(76)[2]	0	(60)	—	192	262
	303	214	—	—	0	—	—	186	266
22[1]	352	250	204	—	0	—	196	244	328
	384	242	202	—	0	—	184	242	332
27	320	—	—	(65)	0	(60)	—	—	290
17	330	—	—	—	—	—	—	—	320
25	310	—	—	—	—	—	—	—	270
19	335	—	—	—	—	—	—	—	325
30	320	—	—	—	—	—	—	—	285
35	(330)	—	—	—	—	—	—	—	(300)

§ 5. Die Berechnung der Atommomente. Aus der experimentellen Bestimmung der Ablenkung der freifliegenden Atome im inhomogenen Magnetfeld kann nach der Sternschen Theorie das den einzelnen Komponenten zuzuordnende Atommoment berechnet werden.

Die Ablenkung, die der Atomstrahl erfährt, ist

$$s = \frac{1}{2}\frac{m}{M}\cdot\frac{l^2}{v^2}\cdot\frac{d\mathfrak{H}}{ds}, \tag{3}$$

wobei m das Bohrsche Magneton pro Mol = 5550 CGS, M das Molekulargewicht des Atomgases, v die thermische Geschwindigkeit der Atome, l die unter dem Einfluß des Magnetfeldes durchlaufene Wegstrecke bedeutet.

Da sich aber die Inhomogenität mit dem Abstand von der Schneide ändert, durchlaufen die Atome, von der Mitte des Atomstrahles ausgehend, Bereiche verschiedener Inhomogenität, was bei der Rechnung berücksichtigt werden muß[3]). Die angezogenen Atome kommen z. B. in immer größere

[1]) Diese beiden Aufnahmen konnten wegen des gleichmäßigen Niederschlags auf beiden Seiten der Schneide (s' und s'' der Fig. 6) ausgemessen werden.

[2]) Die eingeklammerten Werte sind nicht sehr genau, da diese Niederschläge infolge geringer Intensität nur schlecht ausgemessen werden konnten. Die Striche bedeuten, daß in dem stets vorhandenen gleichmäßigen Niederschlag keine Maxima gemessen werden konnten.

[3]) Vgl. W. Gerlach u. O. Stern, Ann. d. Phys. **74**, 697, 1925.

Nähe der Schneide und durchlaufen dabei Gebiete wachsender Inhomogenität. Die Niederschläge werden deshalb an der Schneide stark auseinandergezogen.

Die angezogenen Atome konnten daher nur bei den Messungen 1 mm seitlich der Symmetrieebene zur Berechnung des Atommomentes herangezogen werden.

Die Berücksichtigung der Variabilität der Inhomogenität des Feldes kann ohne großen Fehler dadurch geschehen, daß man die Inhomogenität als lineare Funktion des Abstandes von der Schneide auffaßt (vgl. Fig. 9). Man erhält dann:

$$s = \frac{m}{2M}\left(\frac{d\mathfrak{H}}{ds}\right)_0 \frac{l^2}{v^2}\left[1 + \frac{\left(\frac{d\mathfrak{H}}{ds}\right)_e - \left(\frac{d\mathfrak{H}}{ds}\right)_0}{12 s_e}\frac{m}{M}\frac{l^2}{v^2}\right]. \tag{4}$$

In die letzte Formel setzen wir die Daten eines Versuches (Versuchsnummer 22) ein. Diese sind:

Entfernung der Mitte des Atomstrahls von der Schneide	0,05 cm
Inhomogenität des Feldes an der Stelle $s = 0{,}05$	$1 \cdot 10^5$ CGS
Inhomogenität des Feldes an der Stelle $s = 0{,}03$	$1{,}1 \cdot 10^5$ CGS
Temperaturgeschwindigkeit des Kobalt bei 1750° abs.	860 m/sec
Länge der Schneide	3 cm
Molekulargewicht des Kobalt	58,9

Für ein Bohrsches Magneton ergibt sich für die wahrscheinlichste Geschwindigkeit eine Aufspaltung von

$$s = 0{,}0059 \text{ cm}.$$

Die Richtigkeit dieser Rechnung wurde durch Aufspaltungsmessungen mit Ag und Cu geprüft. Die Aufspaltungen der Versuche Nr. 22 und 24 liefern folgende Momente (unterstrichen sind die sichersten Werte).

Tabelle 3.

Gemessene Momente	5,8	4,2	3,4	(1,3)	
Nach Fig. 1 zu erwartende Mittelwerte . .	6,0	~ 4,5	~ 3,2	~ 1,8	~ 0,6

§ 6. Diskussion der Versuchsergebnisse. In der Berechnung der Atommomente wurde die Voraussetzung gemacht, daß die im Aufspaltungsbild sichtbaren Maxima von den Atomen der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit herrühren. Es wird der Berechnung also nicht das Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilungsgesetz zugrunde gelegt, sondern man nimmt an, daß aus einem vorläufig noch ungeklärten Grund (magnetischer oder gaskinetischer Natur) die Atome größerer und geringerer Geschwindigkeit

im Atomstrahl ausgeschieden werden, der Atomstrahl also monochromatisiert wird und so vorwiegend Atome der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit, $v = 860$ m/sec $\pm$ 10%, auf die Auffangeplatte gelangen. Würde man nach der Sternschen Formel die Maxwellsche Verteilung berücksichtigen[1]), so wäre nur ein breites verwaschenes Aufspaltungsband zu erwarten.

Durch irgendwelche Veränderung der Inhomogenität kann eine Beeinflussung der Überlagerungskurve in der Weise, daß sich mehrere Maxima ausbilden — wie es der Versuch ergeben hat — nicht eintreten. Durch Veränderung der Variabilität der Inhomogenität wird der Teil der langsamen Atome, die kleines magnetisches Moment besitzen, in ganz derselben Weise beeinflußt, wie die schnellen Atome von großem magnetischen Moment, d. h. man kann immer Atome finden, die verschiedene magnetische Momente und verschiedene Geschwindigkeiten haben und sich so zuordnen lassen, daß

$$\frac{m'}{V'^2} = \frac{m}{V^2},$$

wobei m und m' magnetisches Moment, V und V' Temperaturgeschwindigkeit bedeuten.

Es folgt daraus, daß, sofern im Atomstrahl Atome verschiedenster Geschwindigkeit vorhanden sind, und gleichzeitig verschiedene magnetische Momente auftreten, eine Bildung von Maxima in der Überlagerungskurve überhaupt sehr unwahrscheinlich ist.

Eine Entstehung deutlicher Maxima kann man sich, wenn verschiedene magnetische Momente vorhanden sind, nur dann erklären, wenn eine annähernd einheitliche Geschwindigkeit gegeben ist.

Der Versuch zeigt eine einwandfreie Aufspaltung in mehrere Maxima. Nimmt man als vorwiegende Bahngeschwindigkeit der Atome die wahrscheinlichste Geschwindigkeit $v \pm 10\%$ an, so ergeben sich für die magnetischen Momente Werte, die mit den theoretischen Werten in den Grenzen der Versuchsgenauigkeit übereinstimmen.

Für eine Bevorzugung der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit läßt sich vorläufig keine sichere Erklärung geben. Da die Verhältnisse im Atomstrahl, beim Vorhandensein von Atomen verschiedenen magnetischen Moments sehr unübersichtlich werden, stößt man bei einer Berechnung auf große Schwierigkeiten.

---

[1]) O. Stern, ZS. f. Phys. **41**, 564, 1926.

Es ist jedoch denkbar, daß die sonst in einem „Atomstrahl" definitionsgemäß sehr seltenen Zusammenstöße zweier Atome, gerade durch das Vorhandensein verschiedener magnetischer Momente und Geschwindigkeiten künstlich erzeugt werden. Und zwar werden sich gerade immer solche Atome treffen, die durch die Verschiedenheit des magnetischen Moments und der Geschwindigkeit gezwungen sind, sich auf gleichen Bahnen zu bewegen. Den Zusammenstoß kann man sich als unelastischen Zusammenstoß vorstellen, wobei nach dem Impulssatz eine mittlere Geschwindigkeit resultiert, während beim magnetischen Moment vielleicht eine Summierung der Einzelwerte der magnetischen Momente der Atome eintritt. Das durch Zusammenstoß entstehende Molekül würde so eine sehr starke Ablenkung erfahren und infolgedessen ausscheiden.

Zusammenfassung.

1. Es wurde eine Methode ausgearbeitet, um von Kobalt und anderen schwer schmelzenden Metallen Atomstrahlen zu erzeugen.

2. Im magnetischen Atomstrahlversuch zeigen die Niederschläge von Kobalt eine Multiplettstruktur; die größte Aufspaltung wird zu 5,8 Bohrschen Magnetonen gemessen. Die beobachteten Maxima des Niederschlages passen zu dem spektraltheoretisch zu erwartenden Aufspaltungsbild, jedoch bereitet die Erklärung der Struktur des Niederschlages vorerst noch gaskinetische Schwierigkeiten.

Diese Arbeit wurde 1927 bis 1929 im Physikalischen Institut der Universität Tübingen auf Anregung von Herrn Prof. Dr. W. Gerlach ausgeführt. Ihm und Herrn Privatdozent Dr. W. Schütz sei für manchen wertvollen Ratschlag herzlicher Dank gesagt.

Über die Transmissionsbande des Silbers.

Von **S. Schubin** in Moskau.

(Eingegangen am 26. September 1931.)

Es wird ein Versuch angegeben, das Vorhandensein einer Transmissionsbande in dem Absorptionsspektrum des Silbers durch einfache an die Quantenoptik der Metalle sich anschließende Überlegungen zu erklären. Im besonderen sind die Fragen über die Lage der Transmissionsbande in dem Spektrum, seine Temperaturabhängigkeit und über die Möglichkeit des Auftretens einer analogen Bande in den Absorptionsspektren von anderen Metallen kurz diskutiert.

1. In dem Absorptionsspektrum des metallischen Silbers existiert, wie bekannt, eine breite Transmissionsbande. Diese Bande liegt in dem nahen Ultraviolett (bei gewöhnlichen Temperaturen breitet sie sich von etwa 3250 bis 3150 Å aus) und ist von *beiden* Seiten scharf begrenzt.

Es liegt nahe, diese Tatsache auf Grund der heutigen Quantentheorie der Metalle zu erklären zu versuchen. Das Ziel der vorliegenden Note ist zu zeigen, daß man auf diese Weise in der Tat nicht nur das Auftreten der Transmissionsbande erklären, sondern auch ihre Lage in dem Spektrum näherungsweise bestimmen kann.

2. Der Quantenzustand eines Elektrons in einem idealen Kristallgitter kann nach den bekannten Blochschen Vorstellungen durch Angabe von drei Größen ξ_1, ξ_2, ξ_3 (die in dem einfachsten Grenzfall des freien Elektrons seinen Impulskomponenten proportional sind) charakterisiert werden. Der Raum dieser Größen zerfällt, wie von Brillouin[1]) besonders ausführlich gezeigt wurde, in eine Aufeinanderfolge gleichgroßer *Zonen*, an deren Grenzebenen die Energie E des Elektrons, als Funktion von ξ_i aufgefaßt, einen Sprung erfährt. Betrachten wir, wie üblich, einen Grundwürfel, der G Elementarzellen des Gitters enthält, so enthält jede von diesen Zonen $2G$ mögliche Quantenzustände des Elektrons. Geht man von dem Grenzfall gebundener Elektronen aus, so können die in jeder einzelnen Zone enthaltenen Quantenzustände einem bestimmten Energieniveau des ungestörten Metallatoms zugeordnet werden; die Aufspaltung dieses Niveaus wird durch die Wechselwirkung der Atome des Gitters bedingt.

Pflanzt sich im Metall eine ebene monochromatische Lichtwelle fort, so verursachen die Metallelektronen bestimmte Dispersions- und Absorptionsvorgänge, die zuerst von R. de L. Kronig[2]) untersucht waren. Wie Kronig

[1]) L. Brillouin, Journ. de phys. **1**, 377, 1930.

[2]) R. de L. Kronig, Proc. Roy. Soc. London (A) **124**, 409, 1929; **133**, 255, 1931.

gezeigt hat, spielen dabei die Zusammenstöße der Elektronen mit dem Metallgitter im kurzwelligen Wellenlängenbereich (etwa von 500 — 600 mμ ab) praktisch gar keine Rolle. Daraus kann unmittelbar gefolgert werden, daß das Elektron unter dem Einfluß des Lichtes dieser Wellenlängen nur solche Übergänge $\xi_i \to \xi_i'$ ausführen kann, die bestimmte „Diffraktionsbedingungen" befriedigen. Kann der Impuls des Lichtquants gegen denjenigen des Elektrons vernachlässigt werden, so nehmen diese Bedingungen nach Kronig die einfache Form

$$\xi_i' = \xi_i + 2\pi n_i, \quad i = 1, 2, 3 \tag{1}$$

an, wo n_i ganze Zahlen sind, die im Falle eines einfachen kubischen Gitters alle positiven und negativen Werte annehmen können.

Da bei der Absorption auch die Energiebedingung

$$E(\xi_i') = E(\xi_i) + h\nu$$

befriedigt werden muß, so kann das monochromatische Licht der Frequenz ν nur von denjenigen Elektronen absorbiert werden, deren Bildpunkte in dem ξ_i-Raum auf einer Fläche der Schar

$$E(\xi_i + 2\pi n_i) = E(\xi_i) + h\nu \tag{2}$$

liegen. Jede Frequenz wählt also sozusagen Elektronen bestimmter Quantenzustände aus, um von ihnen absorbiert zu werden[1]).

Diese fundamentale Tatsache liefert unmittelbar eine mögliche Erklärung für das Auftreten der Transmissionsbande. In der Tat ist die Absorption eines zweiten Lichtquants durch ein „angeregtes" Elektron, das schon ein Quant absorbiert hat, relativ unwahrscheinlich, und es kommen somit praktisch nur solche ξ_i-Phasenzellen als Anfangsniveaus für die Absorption in Betracht, welche *ursprünglich* (d. h. vor dem Anfang der Beleuchtung) mit Elektronen besetzt waren. Falls also die Flächen (2) des ξ_i-Raumes, die einem bestimmten Intervall der Frequenzen entsprechen, ursprünglich unbesetzt sind, oder falls sie überhaupt nicht existieren [was wegen des Vorhandenseins von Diskontinuitäten der Funktion $E(\xi_i)$ sehr wohl möglich ist], so muß der Absorptionskoeffizient für diese Frequenzen *in der von uns betrachteten Näherung* (unendliches ideales Gitter, Vernachlässigung der Zusammenstöße und der „mehrstufigen" Absorptionsakte) einfach gleich Null sein.

3. Um die Lage dieses Frequenzintervalls in dem Absorptionsspektrum zu bestimmen, muß man die Form der Funktion $E(\xi_i)$ explizite angeben.

[1]) Vgl. Ig. Tamm u. S. Schubin, ZS. f. Phys. **68**, 97, 1931, § 5.

Die von Kronig in seiner ersten Arbeit benutzte Formel

$$E = \omega\,(\xi_1^2 + \xi_2^2 + \xi_3^2),$$

wo ω einen konstanten Faktor bedeutet, der in wirklichen Metallen etwa zehnmal kleiner als im Falle freier Elektronen ist, ist aber für unsere Zwecke nicht brauchbar. Diese Formel (die auch als erste Annäherung an die Blochsche Formel für die stark gebundenen Elektronen angesehen werden kann) ist nämlich nur für die unmittelbare Umgebung des Zentrums der ersten Zone gültig. Ein Absorptionsakt entspricht aber, wie aus der Bedingung (1) unmittelbar hervorgeht, immer einem Übergang von einem Punkt ξ_i einer bestimmten Zone nach dem entsprechenden Punkt einer *anderen Zone*. Die Einführung des Kronigschen Ausdrucks in die Gleichung (2) hat infolgedessen überhaupt keinen Sinn. Insbesondere kann man bei der Verwendung dieses Ausdrucks der Tatsache keine Rechnung tragen, daß ein wesentlicher Teil der absorbierten Energie auf die Überwindung des Energiesprungs an der Grenzfläche der Zonen aufgewandt wird.

Wir müssen also von einer solchen Form der Funktion $E(\xi_i)$ ausgehen, welche wenigstens für zwei Zonen gültig bleibt. Eine solche Form ist nur in den beiden Grenzfällen der stark gebundenen und der fast freien Elektronen bekannt[1]). Wahrscheinlich wird in der Natur keiner von diesen Grenzfällen realisiert sein. Wir werden zunächst die Formeln für den ersten Grenzfall benutzen, und die Verhältnisse in dem zweiten Grenzfall etwas später diskutieren.

Für die stark gebundenen Elektronen findet man in erster Näherung nach F. Bloch

$$E(\xi_1\xi_2\xi_3) = E_0 + \alpha - 2\beta\,(\cos\xi_1 + \cos\xi_2 + \cos\xi_3), \qquad (3)$$

wo E_0 die Energie des Elektrons in einem isolierten Metallatom bedeutet und α bzw. β zwei Konstanten sind, die die Größe der elektrostatischen bzw. den Austauschanteil der Zusatzenergie eines Elektrons in dem Gitter charakterisieren. Jedem Werte von E_0 entspricht eine, oder, im allgemeinen Falle (wenn E_0 ursprünglich entartet ist), mehrere Zonen in dem ξ_i-Raume. Man erhält z. B. alle Zustände der ersten Zone, wenn man für E_0 den Wert des Grundterms des isolierten Metallatoms einsetzt und ξ_1, ξ_2, ξ_3 alle Werte von $-\pi$ bis $+\pi$ durchlaufen läßt. In den anderen Zonen haben E_0, α und β andere Werte; das Veränderungsgebiet der Variablen ξ_1, ξ_2, ξ_3

[1]) Das von R. de L. Kronig und W. G. Penney [Proc. Roy. Soc. London (A) **130**, 499, 1931] durchgerechnete Modell ist für unsere Zwecke nicht brauchbar, da es die charakteristischen Merkmale jedes konkreten Metalls nicht hervortreten läßt.

bleibt natürlich unverändert, kann aber auch um $2n\pi$, wo n eine beliebige ganze Zahl ist, verschoben werden (die von Brillouin diskutierte geometrische Struktur der Zonen ist für das Folgende unwesentlich).

Die Formeln (2) und (3) ergeben in dem Falle eines Übergangs aus der m-ten Zone zu der n-ten:

$$h\nu = E_0^{(n)} - E_0^{(m)} + \alpha_n - \alpha_m - 2(\beta_n - \beta_m)(\cos\xi_1 + \cos\xi_2 + \cos\xi_3), \quad (4)$$

wo die Bezeichnungen leicht verständlich sind (um den Gebrauch der überschüssigen Indizes zu vermeiden, werden wir im folgenden die mögliche ursprüngliche Entartung von E_0 außer acht lassen).

Der größtmögliche Wert von $\cos\xi_1 + \cos\xi_2 + \cos\xi_3$, welcher in der Formel (4) überhaupt auftreten kann, ist offenbar unter allen Umständen gleich 3. Was aber den kleinstmöglichen Wert dieser Summe betrifft, so hängt dieser, falls man von den „mehrstufigen" Absorptionsakten absieht, von der Zahl der ursprünglich besetzten ξ_i-Zellen ab, welche in erster Linie durch die Zahl der „freien" Elektronen pro Atom bestimmt ist. Wenn diese letztgenannte Zahl gleich 1 ist (wie man es für die Metalle der ersten Gruppe wenigstens angenähert sicherlich annehmen kann), so ist beim absoluten Nullpunkt genau die *Hälfte* der Phasenzellen der ersten Zone besetzt. Da die Zerspaltung von E_0 im Gebiet der Gültigkeit der Formel (3) *symmetrisch* ist (was bedeutet, daß die positiven und die negativen Werte von $\cos\xi_1 + \cos\xi_2 + \cos\xi_3$ genau dem gleichen Volumen des ξ_i-Raumes entsprechen), so ist in diesem Falle der gesuchte kleinstmögliche Wert offenbar gleich Null. Die Energie des Lichtquants, das bei einem Übergang aus der ersten Zone in die n-te absorbiert werden kann, liegt also zwischen den Grenzen

$$h\nu_{\min}^{(n)} = E_0^{(n)} - E_0^{(1)} + \alpha_n - \alpha_1 - 6(\beta_n - \beta_1) \quad (5a)$$

und

$$h\nu_{\max}^{(n)} = E_0^{(n)} - E_0^{(1)} + \alpha_n - \alpha_1 \quad (5b)$$

(es ist unmittelbar klar, daß die Größen $\beta_n - \beta_1$ und $\alpha_n - \alpha_1$ immer positiv sind).

Wenn $\nu_{\max}^{(n)} < \nu_{\min}^{(n+1)}$ ist, so muß ersichtlich in dem Absorptionsspektrum des betrachteten Metalls eine Transmissionsbande auftreten (falls die oben erwähnten Voraussetzungen der Theorie wirklich in erster Näherung gültig sind). Da das zweite und das dritte Energieniveau fast immer sehr nahe beieinander liegen, so kann das Auftreten dieser Bande zunächst zwischen

$$\nu_{\max}^{(3)} = \frac{E_0^{(3)} - E_0^{(1)} + \alpha_3 - \alpha_1}{h} \quad (6a)$$

und $$\nu_{\min}^{(4)} = \frac{E_0^{(4)} - E_0^{(1)} + \alpha_4 - \alpha_1 - 6(\beta_4 - \beta_1)}{h} \tag{6b}$$

erwartet werden.

Aus dem physikalischen Sinne der Blochschen Näherung folgt, daß die Größen α_3 bzw. α_1 im Vergleich mit $E_0^{(3)}$ bzw. $E_0^{(1)}$ klein sein müssen. Dasselbe gilt noch schärfer für die Differenz $\alpha_3 - \alpha_1$ im Vergleich mit $E_0^{(3)} - E_0^{(1)}$, da die durch die Größe α charakterisierte elektrostatische Wechselwirkungsenergie eines Elektrons mit einem benachbarten positiven Ion relativ wenig von ihrem gegenseitigen Abstand abhängt und infolgedessen für benachbarte Energieniveaus, d. h. für wenig verschiedene Ladungswolkenverteilungen, fast dieselbe sein muß. Man kann also sagen, daß die langwellige Grenze der uns interessierenden Transmissionsbande, falls diese Bande überhaupt existiert (d. h. falls $\nu_{\min}^{(4)} > \nu_{\max}^{(3)}$ ist), in erster Näherung *mit der zweiten Linie des Resonanzdubletts des entsprechenden Metalldampfes zusammenfallen muß* (genauer gesagt: etwas höher liegen muß).

Es ist unmittelbar einleuchtend, daß dieser Schluß nicht an die spezielle Form des Blochschen Ausdrucks (3) gebunden ist. Für die Gültigkeit des Schlusses ist nur die Erfüllung von zwei Bedingungen erforderlich: 1. die Kleinheit der elektrostatischen Verschiebung $\alpha_3 - \alpha_1$ der Differenz $E_0^{(3)} - E_0^{(1)}$ im Vergleich mit dieser Differenz selbst und 2. die Symmetrie der Austauschzerspaltung des ersten Energieniveaus $E_0^{(1)}$ (in dem oben erwähnten Sinne). Wenn diese zwei Bedingungen erfüllt sind, so wird immer eine Formel von dem Typus (6a) gültig sein.

Das erhaltene Resultat stimmt mit den Beobachtungsdaten an Silber merkwürdigerweise gut überein. In der Tat, die Wellenlänge der zweiten Linie des Silberdubletts ist gleich 3280 Å, während der Anfang der Transmissionsbande von Ag bei tiefen Temperaturen sich etwa bei 3220 — 3230 Å befindet.

Was den Wert von $\nu_{\min}^{(4)}$ (d. h. der Frequenz der kurzwelligen Grenze der Bande) betrifft, so läßt sich darüber im allgemeinen nichts aussagen, da die Differenz $\beta_4 - \beta_1$ unbekannt ist und keineswegs klein zu sein braucht (wie bekannt, ändert sich die Austauschenergie eines Elektrons, im Gegensatz zu seiner elektrostatischen Energie, *sehr rasch* mit dem zwischenatomaren Abstand). Im allgemeinen wird die Blochsche Näherung für die Berechnung der Zerspaltung des vierten Energieniveaus kaum brauchbar sein. Aus diesem Grunde ist es wahrscheinlich, daß man für höhere Energieniveaus der Formel (5) überhaupt gar keine Bedeutung zuschreiben kann.

Führt man nun ähnliche Überlegungen für den Grenzfall der *fast freien* Elektronen durch, so gelangt man zu durchaus falschen Resultaten.

Das kann man unmittelbar ohne jede Rechnung einsehen. Es gilt nämlich in diesem Falle für fast alle ξ_i-Zellen die einfache Formel

$$E(\xi_1 \xi_2 \xi_3) = \frac{h^2}{8\pi^2 m a^2}(\xi_1^2 + \xi_2^2 + \xi_3^2),$$

in welcher die Individualität des Metalls nur durch die Gitterkonstante a berücksichtigt wird. Diese Formel führt also zu dem Resultat, daß z. B. bei Gold die Transmissionsbande fast an derselben Stelle des Spektrums liegen muß wie bei Silber (weil a für Au und für Ag fast genau gleich ist), was dem Experiment kraß widerspricht. Man kann also schließen, daß wenigstens für die ersten Energieniveaus des Silbers, die Blochsche Näherung besser der Wirklichkeit angepaßt ist.

4. Der *Einfluß der Temperatur* auf die Lage der Ag-Transmissionsbande wurde neuerdings experimentell durch Rayleigh[1]) untersucht. Rayleigh stellte fest, daß die Erhöhung der Temperatur eine merkliche Verschiebung *beider* Grenzen der Bande nach der *langwelligen* Seite des Spektrums hervorruft, zusammen mit der Verwischung des ganzen Bildes. Diese experimentellen Resultate kann man auf Grund der obigen Betrachtungen wenigstens qualitativ sehr wohl verstehen. Die Erhöhung der Temperatur des Metalls hat nämlich zwei Erscheinungen, die für die Lichtabsorption wesentlich sind, zur Folge: 1. die Vergrößerung der Zahl der *Zusammenstöße* der Leitungselektronen mit dem Metallgitter in der Zeiteinheit und 2. die Änderung der Elektronenverteilung in dem Phasenraum (andere Erscheinungen, die mit der Temperaturerhöhung verbunden sind, wie z. B. die Vergrößerung des mittleren zwischenatomaren Abstandes, haben für das betrachtete Problem, wie auch für das Problem des elektrischen Widerstandes, eine wesentlich geringere Bedeutung). Die kurzwellige Grenze (6 b) der Transmissionsbande ist, wie aus dem obigen hervorgeht (vgl. § 3), von dem zweiten Faktor unabhängig, folglich kann sie sich nur unter dem Einfluß der Zusammenstöße ändern. Dieser Einfluß äußert sich in der „Verbreiterung" der Absorptionslinien (4)[2]), die offenbar eine Verwischung der betrachteten Grenze nach der *langwelligen* Seite des Spektrums zur Folge haben muß. Auf die langwellige Grenze (6 a) müssen die Zusammenstöße ersichtlich gerade den entgegengesetzten Einfluß ausüben, d. h. eine Verwischung nach der *kurzwelligen* Seite hervorrufen. Hier ist aber dieser Einfluß durch einen zweiten Effekt — die Änderung der Elektronenverteilung — überdeckt. Diese Änderung besteht, wie bekannt,

[1]) Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. London (A) **128**, 131, 1930.
[2]) Vgl. die zweite der zitierten Arbeiten von R. de L. Kronig.

in einer Verschiebung der Grenze der dicht besetzten ξ_i-Zellen nach *kleineren* Energien, zusammen mit der Verwischung dieser Grenze. Der zweite Effekt muß also (vgl. § 3), außer der Verwischung des Bildes auch eine Verschiebung der langwelligen Grenze nach *langen* Wellen hervorrufen. Die resultierende Verteilung der Lichtintensität in dem Absorptionsspektrum kann natürlich nur durch eine quantitative Theorie genau vorhergesagt werden. Man sieht aber, daß die Ergebnisse einer qualitativen Betrachtung mit den erwähnten Rayleighschen Resultaten nicht in Widerspruch stehen.

Zum Schluß werden wir kurz die Frage diskutieren, ob die besprochene Erscheinung (d. h. das Auftreten einer scharfen Transmissionsbande) nicht nur bei Ag, sondern auch bei anderen Metallen erwartet werden kann.

Aus allen obigen Überlegungen geht hervor, daß für diese Erscheinung folgende drei Bedingungen sozusagen günstig sind.

Erstens muß das betrachtete Metall (wenigstens angenähert) nicht mehr als ein „freies" Elektron pro Atom haben. Es wächst nämlich [wie aus der Ableitung der Formeln (5) folgt] die Frequenz $\nu^{(3)}_{max}$ mit der Zahl der Elektronen pro Atom sehr rasch (da $\beta_3 - \beta_1$ nicht klein ist), die Frequenz $\nu^{(4)}_{min}$ bleibt dagegen unverändert. Wenn die Zahl der Leitungselektronen pro Atom z. B. gleich 2 ist, so ist

$$h\,\nu^{(3)}_{max} = E^{(3)}_0 - E^{(1)}_0 + \alpha_3 - \alpha_1 + 6\,(\beta_3 - \beta_1),$$

so daß $\nu^{(2)}_{max}$ sicherlich größer als $\nu^{(4)}_{min}$ ist (man bedenke, daß sogar im Falle von Silber die Breite der Transmissionsbande nur etwa 100 Å erreicht). Infolgedessen kann man das Auftreten der Transmissionsbande nur bei den Metallen der ersten Gruppe erwarten.

Zweitens muß die Resonanzlinie des betrachteten Metalls in dem violetten oder ultravioletten Gebiet des Spektrums liegen. Für niedrigere Frequenzen ist nämlich die Lichtabsorption im Metall, wie erwähnt, in erster Linie durch die Zusammenstöße der Elektronen bedingt und es verlieren folglich alle obigen Überlegungen ihre Bedeutung. Das Vorhandensein einer Transmissionsbande bei den Alkalien ist also auch ausgeschlossen.

Es bleiben somit praktisch nur drei Metalle übrig: Cu, Ag und Au. Man muß aber auch einen dritten Faktor in Rechnung setzen: die Größe der Gitterkonstante. Je kleiner der mittlere Atomabstand ist, desto größer müssen die gegen die Veränderung des Abstandes *sehr* empfindlichen zwischenatomaren Kopplungskräfte sein, und desto kleiner wird somit die Wahrscheinlichkeit des Auftretens einer Transmissionsbande sein. Es ist

also möglich, daß bei Kupfer (Gitterkonstante 3,6 Å) diese Bande gar nicht vorhanden ist oder wenigstens nicht so ausgeprägt ist wie bei Silber (Gitterkonstante 4,08 Å). In dem Falle von Gold (Gitterkonstante 4,06 Å) muß man aber praktisch dieselben Resultate wie bei Silber erwarten.

Was den Vergleich dieser Ergebnisse mit den bekannten experimentellen Daten betrifft, so kann man folgendes sagen. Alle Messungen an Kupfer und an Gold wurden bisher mit den gewöhnlichen *indirekten* Methoden ausgeführt. Die zweite Linie des Resonanzdubletts des Kupfers liegt bei 3247 Å. In diesem Gebiet hat Minor[1]) nur drei Punkte der Absorptionskurve aufgenommen; seine Resultate können in folgender Tabelle zusammengestellt werden:

Wellenlänge in Å	3460	2980	2740
Absorptionskoeffizient . .	1,47	1,32	1,38

Es ist sehr wohl möglich, daß das schwache Maximum der Kurve bei $\lambda = 2980$ das Vorhandensein einer schwach ausgeprägten Transmissionsbande andeutet.

Bei Gold liegt die zweite Linie des Resonanzdubletts bei 2427 Å; das Auftreten der Transmissionsbande muß also etwa bei 2400 Å erwartet werden. Die Messungen von Meier[2]) waren nur bis $\lambda = 2573$ Å ausgedehnt; sie zeigen, daß von 3255 bis 2573 Å der Absorptionskoeffizient des Goldes stetig abnimmt. Die Frage nach der Existenz der Transmissionsbande kann natürlich nur durch die Absorptionsmessungen an kürzeren Wellen geklärt werden.

Direkte Messungen der Absorption am Kupfer und Gold sind in dem optischen Laboratorium des Physikalischen Instituts Moskau im Gange.

Moskau, Physikalisches Institut der Staatsuniversität.

[1]) R. S. Minor, Ann. d. Phys. (4) **10**, 581, 1903.
[2]) W. Meier, ebenda (4) **31**, 1017, 1910.

Weitere Versuche über die *D*-Linienfluoreszenz des Natriums bei höheren Dampfdrucken.

Von **A. Jabłoński**[1]) und **Peter Pringsheim** in Berlin.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Oktober 1931.)

Die Polarisation der bei Einstrahlung von gelbem Licht in gesättigten Na-Dampf von über 230° auftretenden Strahlfluoreszenz („*D*-Fluoreszenz") wird durch Magnetfelder bis zu 80 Gauß nicht merklich beeinflußt, gleichviel, ob das Magnetfeld in der Beobachtungsrichtung oder senkrecht zu dieser in der Strahlrichtung liegt. Eine scheinbare Schwächung des Polarisationsgrades, verbunden mit einer Drehung der Polarisationsebene im ersten Fall ist sekundär durch Faradayeffekt in der vom Fluoreszenzlicht durchsetzten Na-Dampfschicht zu erklären. Aufnahmen der Fluoreszenz mit einer Lummer-Gehrcke-Platte (Dispersionsgebiet etwa 0,32 Å) ergibt keine Interferenzstreifen, was eine untere Grenze für die Linienbreite von etwa 0,2 Å bedeutet. Nach Aufnahmen mit einem Gitter scheinen die Fluoreszenzlinien gegen die normalen *D*-Linien um etwa 0,5 Å nach Violett verschoben und nur wenig verbreitert. Versuche zur Messung der Dissoziationsarbeit der hypothetischen Na_2-van der Waals-Moleküle führen zu keinem Ergebnis. Die Frage, ob es sich um Streuung oder um Fluoreszenz schwach gebundener Moleküle handelt, ist noch nicht sicher zu entscheiden.

Wir haben in einer kürzlich in dieser Zeitschrift veröffentlichten Arbeit[2]) die Fluoreszenz behandelt, die in gesättigtem Natriumdampf bei Temperaturen oberhalb 220° durch die Einstrahlung gelben Lichtes erregt wird und die wir der Kürze halber zur Unterscheidung von der bekannten Resonanzstrahlung als „*D*-Fluoreszenz" bezeichnet haben, da sie selbst bei Anwendung ziemlich stark auflösender Spektrographen aus einer reinen *D*-Linienemission zu bestehen scheint. Ebenso wie die Resonanzstrahlung wird auch diese Fluoreszenz durch Zusatz von Stickstoff zum Na-Dampf stark ausgelöscht, ebenso ist auch in ihr bei Beobachtung senkrecht zum Primärstrahl die D_1-Linie ganz unpolarisiert, die D_2-Linie dagegen im allgemeinen partiell polarisiert; im Gegensatz zur Resonanzstrahlung wird jedoch die *D*-Fluoreszenz selbst in Na-Dampf von 10^{-2} mm Druck nur relativ wenig reabsorbiert (sie ist also im Spektrum gegen die Zentren der *D*-Linien verschoben) und die partielle Polarisation der D_2-Linie ist gegen die Einwirkung benachbarter Na-Atome relativ sehr unempfindlich.

Wir haben nun weiter untersucht, wie sich die Polarisation der *D*-Fluoreszenz gegenüber der Einwirkung von Magnetfeldern verhält, wobei

---

[1]) Research Fellow der Rockefeller Foundation.

[2]) A. Jabłoński u. Peter Pringsheim, ZS. f. Phys. **70**, 593, 1931.

auf eine spektrale Zerlegung der D-Linien verzichtet werden konnte. Es sei daran erinnert, daß für die Resonanzstrahlung ein Magnetfeld von 20 Gauß in der Beobachtungsrichtung genügt, um die Polarisation praktisch ganz zu vernichten, die Anlegung eines Magnetfeldes in Richtung des Primärstrahls bei Beobachtung senkrecht zu dieser, den Polarisationsgrad dagegen im allgemeinen merklich erhöht. Die Magnetfelder wurden erzeugt durch zwei Helmholtzsche Spulen von je 80 Windungen und 20 cm Durchmesser, die außerhalb des die Na-Dampfkugel enthaltenden Ofens angebracht werden konnten; die magnetische Feldstärke als Funktion des durch die Spulen geschickten Stromes wurde mit Probespule und ballistischem Galvanometer geeicht. Der Polarisationsgrad des Fluoreszenzlichtes wurde zunächst wieder mit Savartplatte und kompensierendem Glasplattensatz gemessen.

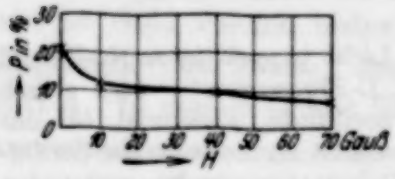


Fig. 1.
Polarisation P als Funktion der Feldstärke H (magnetische Kraftlinien in der Beobachtungsrichtung) 267° C.

Es zeigte sich, daß ein longitudinales Magnetfeld von 70 Gauß (Kraftlinien $\parallel$ Primärstrahl) bei transversaler Beobachtung die Polarisation der D-Fluoreszenz bei 280° ($P = 15\%$) nicht meßbar veränderte, während die Polarisation der Resonanzstrahlung bei 125° (etwa 8%) durch ein solches Feld ungefähr verdoppelt wird[1]). Dagegen erhielten wir bei transversalem Magnetfeld (Kraftlinien in der Beobachtungsrichtung $\perp$ Primärstrahl) eine mit wachsender Feldstärke zunehmende Herabsetzung des Polarisationsgrades (Fig. 1). Da das verwandte Meßverfahren bekanntlich eine Depolarisation nicht von einer Drehung der Polarisation zu unterscheiden gestattet (man mißt nur das Verhältnis der Intensitäten der vertikal und horizontal schwingenden Lichtvektorkomponente), gingen wir dann zu der von v. Keussler[2]) im Ultraviolett mit gutem Erfolg verwandten Methode über, bei der der Fluoreszenzkegel durch ein Nicol hindurch in eine Photozelle abgebildet und der in dieser bei verschiedenen Orientierungen des Nicols ausgelöste Photostrom gemessen wird. Es war uns dies dadurch ermöglicht, daß uns eine von den Osramwerken freundlich überlassene Sewigsche Photozelle mit Empfindlichkeitsmaximum im Gelb zur Verfügung stand; als Meßinstrument diente ein Lindemannelektrometer, das durch einen Widerstand von $10^{10}\,\Omega$ geerdet war. Fig. 2 zeigt in Kurve a die so bei 267° erhaltenen Ausschläge ohne Magnetfeld, in Kurve c die Ausschläge mit einem Magnetfeld von 21 Gauß: das Verhältnis von

[1]) E. Gaviola u. P. Pringsheim, ZS. f. Phys. **25**, 371, 1924.
[2]) V. v. Keussler, Ann. d. Phys. **82**, 793, 1927.

maximalem zu minimalem Ausschlag ergibt für a einen Polarisationsgrad $P_0 = 22\%$, für c $P_H = 9\%$; gleichzeitig ist aber deutlich die Lage des Maximums aus der Symmetriestellung um etwa 25° nach links verschoben, bei Umkehrung des Magnetfeldes ergibt sich eine gleiche Verschiebung nach rechts; d. h. es ist tatsächlich mit der Depolarisation eine Drehung der Polarisationsebene verbunden. Beide Effekte wachsen parallel mit zunehmender Feldstärke, wie die Aufnahme weiterer, denen der Fig. 2 analogen Kurvenpaare bei 10, 40 und 70 Gauß bewieß; im letzten Falle betrug die relative Depolarisation, gemessen durch das Verhältnis $\Delta = \frac{P_0 - P}{P_H}$, bereits 70%, die Drehung annähernd 50°. Fig. 3 gibt die Daten von Fig. 1 nochmals in anderer Form: es wird die relative Depolarisation Δ als Funktion der Feldstärke dargestellt. Während die bisherigen Angaben sich auf die konstante Dichte des bei 267° gesättigten Na-Dampfes beziehen, gibt Fig. 4 die relative Depolarisation bei konstantem Magnetfeld = 21 Gauß als Funktion der Temperatur: man sieht, daß Δ mit wachsender Dampfdichte ziemlich schnell zunimmt. Dieser Umstand, daß mit abnehmendem mittleren Abstand zwischen den Dampfmolekülen die Wirkung eines *äußeren* Magnetfeldes auf diese größer zu werden schien, legte die Vermutung nahe, daß es sich hierbei gar nicht um eine primäre Beeinflussung des Emissionsprozesses handelt, wie das für den Fall der Resonanzstrahlung sichergestellt worden ist. Es ergab sich in der Tat, daß in unserem Falle Drehung und Depolarisation erst sekundär durch die zwischen dem Emissionszentrum und dem Beobachter gleichfalls im Magnetfeld befindliche Na-Dampfschicht verursacht wird, also als Faradayeffekt anzusprechen ist.

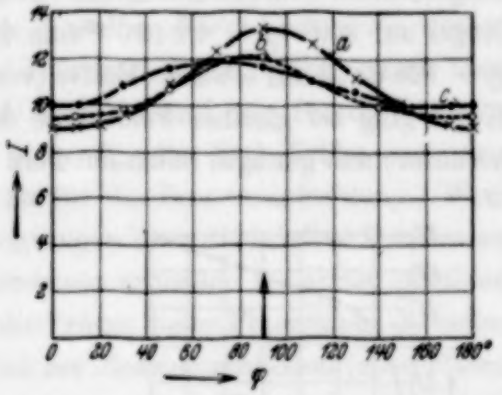


Fig. 2.

Depolarisation und Drehung der Polarisation durch ein Magnetfeld H in der Beobachtungsrichtung, gemessen mit Photometerzelle.

× $H = 0$, $P_0 = 21\%$,
○ $H = 10$ Gauß, $P_H = 12\%$,
● $H = 21$ Gauß, $P_H = 9\%$,
J = Stromstärke in der Photozelle,
φ = Winkel des elektrischen Vektors im Fluoreszenzlicht gegen die Horizontale (durch Einstellung des Nicols).

Um dies nachzuweisen, wurde die fluoreszierende Na-Dampfkugel durch einen nur für den Eintritt und Austritt des Lichtes und das Thermometer mit kleinen Öffnungen versehenen Eisenmantel gegen magnetische Einwirkungen geschützt und in den Gang des Fluoreszenzlichtes vor das Polari-

meter eine zweite elektrisch heizbare Natriumdampfkugel gebracht, die sich nun ihrerseits im Magnetfeld (Kraftlinien von $\mathfrak{H}$ in der Beobachtungsrichtung) der Magnetisierungsspule befand. War die zweite Kugel auf Zimmertemperatur, so änderte die Einschaltung des Magnetfeldes nichts an der Polarisation des von der ersten konstant auf 260° gehaltenen Kugel ausgesandten Fluoreszenzlichtes. Schon bei einer Erwärmung der zweiten Kugel auf 220° ($p = 4{,}2 \cdot 10^{-4}$ mm Hg) sank der Polarisationsgrad durch $\mathfrak{H} = 126$ Gauß auf etwa die Hälfte (von 23 auf 12%), bei 250° in der zweiten Kugel ging bei gleicher Feldstärke die Polarisation unter die Meßbarkeit herunter; nun genügte schon ein Feld von 21 Gauß, um eine Depolarisation

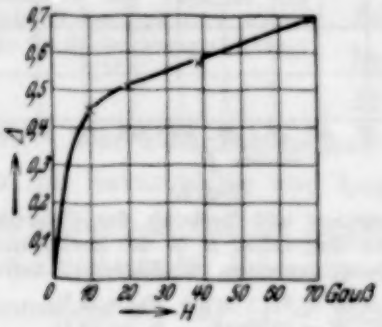


Fig. 3.
Relative Depolarisation Δ als Funktion der Feldstärke H (magnetische Kraftlinien in der Beobachtungsrichtung) 267° C.

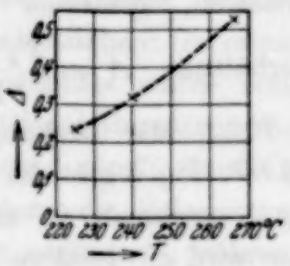


Fig. 4.
Depolarisation Δ bei 21 Gauß (Magnetfeld in der Beobachtungsrichtung) in gesättigtem Na-Dampf als Funktion der Temperatur.

von 50% zu verursachen, bei 280° in der zweiten Kugel war auch bei diesem Felde, bei 290° sogar schon bei 3 Gauß die Depolarisation praktisch vollkommen; jetzt verursachte auch das Erdfeld (dessen Horizontalkomponente in die Beobachtungsrichtung fiel) eine beträchtliche Depolarisation, die erst bei Kompensation des Erdfeldes verschwand. Daraufhin schien es uns nötig, sicherzustellen, daß die früher von uns beobachtete geringe Abnahme in der Polarisation der D-Fluoreszenz bei höheren Drucken ohne äußeres Magnetfeld nicht auch auf eine Wirkung des Erdfeldes zurückzuführen ist — bei den damaligen Beobachtungen hatten wir auf die Orientierung der Apparatur gegen die Nord-Südrichtung nicht geachtet. Doch ergab eine Wiederholung jener Messungen, wobei wir nun genau in westöstlicher Richtung beobachteten und überdies die fluoreszierende Na-Dampfkugel durch den Eisenmantel geschützt war, das alte Resultat, das also auf einer primären Wirkung der Dampfdruckerhöhung auf den Emissionsprozeß beruht. Dagegen ist nunmehr erwiesen, daß die vorher beobachtete Schwächung und Drehung der Polarisation der D-Fluoreszenz durch Magnetfelder ausschließlich sekundär durch Faradayeffekte hervor-

gerufen wird. Denn nach Fig. 3 ergab ein Feld von 21 Gauß bei 267° ($p = 3{,}5 \cdot 10^{-3}$ mm) eine 50%ige Depolarisation, wobei das Fluoreszenzlicht nur den halben Kugeldurchmesser im Dampfraum unter Einwirkung des Magnetfeldes zu durchsetzen hatte; jetzt wird dieselbe Depolarisation durch dasselbe Magnetfeld bei 250° ($p = 1{,}7 \cdot 10^{-3}$) in der Absorptionskugel erreicht, so daß das Produkt aus Weglänge (ganzer Durchmesser der zweiten Kugel) und Dampfdruck denselben Wert besitzt wie vorher. Wenn durch äußere Magnetfelder die Polarisation der D-Fluoreszenz überhaupt verändert werden kann, sind dazu (ebenso wie für die Bandenfluoreszenz zweiatomiger Moleküle, etwa J_2 oder Na_2) Felder von einer ganz anderen Größenordnung nötig als für die Resonanzstrahlung. Wenn wir also aus unseren früheren Beobachtungen über die relative Polarisation von D_2 gegenüber D_1 in der D-Fluoreszenz schließen zu dürfen glaubten, daß die Zeemantermaufspaltung für die Träger dieser Fluoreszenz denselben Charakter habe wie für die Atome bei der Resonanzemission (oberer Term für D_2 vierfach, für D_1 zweifach), so müssen wir jetzt annehmen, daß die absolute Größe dieser Aufspaltung in gleichen Magnetfeldern außerordentlich viel kleiner sein muß. Es darf allerdings nicht unerwähnt bleiben, daß nach den aus der Quantenmechanik hergeleiteten Überlegungen Weisskopfs[1]) auch beim Übergang von der Resonanz zur Rayleighschen Streuung mit wachsendem Abstand vom Zentrum der Resonanzlinie der Einfluß eines Magnetfeldes auf die Polarisation der Streustrahlung abnehmen muß. Ob freilich die sehr bedeutende von uns beobachtete Verminderung der magnetischen Wirkung einerseits, der gleichwohl noch vorhandene Einfluß der für die betreffende Resonanzlinie charakteristischen Zeemanaufspaltung (unterschiedliches Verhalten von D_1 und D_2!) andererseits im Sinne einer solchen Deutung miteinander verträglich wären, sind wir nicht zu entscheiden in der Lage.

Daß, wie Hanle unter anderen gezeigt hat, bei Beobachtung der Magnetfeldwirkung auf die Resonanzstrahlung der Faradayeffekt praktisch keine Rolle spielt, bei unseren Versuchen aber so stark in die Erscheinung tritt, liegt natürlich daran, daß man dort, wenn die Strahlung mit ihrer genau der Linienmitte entsprechenden Frequenz nicht auf kürzestem Wege reabsorbiert werden soll, bei äußerst niedrigen Dampfdrucken arbeiten muß; hier dagegen liegt die Fluoreszenzfrequenz so stark gegen die Linienmitte verschoben, daß man zu sehr viel höheren Dampfdrucken übergehen kann, ohne starke Absorption zu verursachen, und daß so die magnetische

[1]) V. Weisskopf, Ann. d. Phys. (3) **12**, 36, 1931.

Drehung in der Nähe der Absorptionslinien beträchtlich wird. Daß neben der Drehung gleichzeitig eine so bedeutende Depolarisation auftritt, ist ohne weiteres dadurch zu erklären, daß die Fluoreszenzlinien (bzw. -banden) eine gewisse Breite besitzen und das magnetische Drehvermögen sich in großer Nähe der Linienmitte mit wachsendem Abstand von dieser schnell ändert. Aus diesem Grunde scheint es uns auch nicht möglich, aus den gemessenen Drehwinkeln irgendwelche Schlüsse auf die genaue spektrale Lage der Fluoreszenzlinien zu ziehen, ohne ganz willkürliche Voraussetzungen über ihre Intensitätsverteilung einzuführen.

Wir haben daher versucht, jene auf direktem Wege zu bestimmen. Eine Wiederholung der Aufnahme der Fluoreszenzstrahlung mit der Lummer-Gehrcke-Platte, die für das Licht der Primärlampe und der Resonanzstrahlung die früher veröffentlichten Interferenzbilder geliefert hatte, ergab unter Verwendung einer weit lichtstärkeren Anordnung wieder eine vollkommen gleichmäßige Schwärzung des belichteten Streifens ohne jede Andeutung von Struktur. Da das Dispersionsgebiet unserer Platte etwa 0,325 Å beträgt[1]), genügt eine Breite von 0,2 Å für jede der beiden (durch keine Vorzerlegung getrennten) D-Linien, um durch Überlagerung der Spektren verschiedener Ordnung alle Interferenzen zu verwischen. Zur Erzeugung der Fluoreszenz verwandten wir dabei die zuerst von Wood zu ähnlichen Zwecken angegebene Anordnung: ein „Rayleighsches Horn", dessen gerader Teil etwa 10 cm lang war, befand sich, in unmittelbarem Kontakt mit dem Leuchtrohr einer Piranischen Natriumlampe größerer Dimension, im Inneren des elektrischen Ofens, aus dem die Elektrodengefäße der Lampe herausragten. Die Temperatur wurde auf etwa 240° gehalten (durch die Lampe selbst und zusätzliche Ofenheizung), alles direkte und reflektierte Licht der Primärlampe durch Einsetzen geeigneter Blenden und Schwärzung des „Hornendes" von der Beobachtungsapparatur ferngehalten.

Das Spektrum der mit derselben Apparatur erzeugten Fluoreszenz wurde weiter mit einem Konkavgitter von 172 cm Brennweite in erster

---

[1]) Demnach sind auf den Abb. 4 und 5 unserer früheren Veröffentlichung benachbarte D_1- und D_2-Linien um 18 und nicht, wie dort irrtümlich gesagt wird, um 2 Ordnungen unterschieden. Auch ist auf den genannten Abbildungen D_1 und D_2 vertauscht; im Lichte der voll belasteten Primärlampe ist die D_2-Linie tatsächlich durch Selbstumkehr so sehr geschwächt, daß sie weniger intensiv erscheint als D_1; wir haben beim allmählichen Heißwerden der Lampe die Veränderung der relativen Intensität sicher verfolgen können. Daß auch in der Resonanzstrahlung (Fig. 5) D_2 schwächer auftritt als D_1, liegt an dem niedrigen Dampfdruck in der Resonanzlampe (120°), bei dem, wie Wood gezeigt hat, die in einer der D-Linien eingestrahlte bzw. absorbierte Energie nicht auf die andere übertragen werden kann.

Ordnung auf mit Silberwolframat sensibilisierter Platte in achtstündiger Aufnahme photographiert; nachdem die Platte zu $^3/_4$ abgedeckt worden war, wurde auf dieselbe dann während einer Sekunde das Spektrum einer Na-Lampe mit sehr scharfen und selbstumkehrfreien *D*-Linien abgebildet. Während die von der Fluoreszenz herrührenden Linien sich also über die ganze Höhe der Platte erstrecken, zeigen diese in ihrem unteren Viertel vom Vergleichsspektrum herrührend eine sehr geringe Verbreiterung nach der Seite der größeren Wellenlängen. Aus dieser für die Reproduktion ungeeigneten Aufnahme ergibt sich, daß die *D*-Fluoreszenz nicht etwa aus beiderseitig stark verbreiterten selbstumgekehrten *D*-Linien besteht, sondern aus linienähnlichen Banden, deren Breite zwischen 0,2 und 0,5 Å liegt, und die um etwa 0,5 Å nach kürzeren Wellen gegen die Mitte der normalen *D*-Linien verschoben sind; diese Charakteristik steht nicht im Widerspruch zur Beschreibung der von Kuhn in Absorption an den höheren Hauptserienlinien der Alkalien beobachteten Begleiter, die er „van der Waals-Molekülen" zuschreibt und die teils mehr teils weniger stark bald nach Rot, bald nach Violett verschoben sind und in einem Spektralapparat geringen Auflösungsvermögens nicht merklich diffuser aussehen als die Linien selbst.

Will man aus unseren allerdings hierzu recht unzureichenden Daten etwas über die hypothetischen Träger der *D*-Fluoreszenz auszusagen versuchen, so muß weder die Absorption noch die Emission mit der Dissoziation des im Anfangszustand eines der beiden Prozesse lose gebundenen Na_2-Moleküls verknüpft sein, vielmehr müssen sowohl der erregte als der unerregte Zustand einem solchen Molekül angehören (oder im Sinne der Franck-Condonschen Hypothese: der Atomabstand, in dem die „van der Waals-Bindung" eintritt, muß für zwei unerregte und für ein erregtes und ein unerregtes Na-Atom gleich sein); und es muß, mit Rücksicht auf die Violettverschiebung der Fluoreszenz- gegenüber den Resonanzlinien, der unerregte Zustand etwas fester gebunden sein als der erregte.

Ein Versuch, nach der früher für die Bestimmung der Dissoziationsarbeit der K_2-Moleküle angewandten Methode[1]) Aufschluß über die Bindungsfestigkeit dieser sehr viel loser gebundenen Na_2-Moleküle[2]) zu erhalten, führte zu keinem Ergebnis. Zu diesem Zweck wurde die *D*-Fluoreszenz wieder mit dem weißen Licht eines Kohlebogens erregt, in der Voraussetzung, daß in dessen Spektrum über das schmale in Betracht kommende Intervall

[1]) A. Carrelli u. Peter Pringsheim, ZS. f. Phys. **44**, 643, 1927.

[2]) Die Dissoziationsarbeit der Na_2-Moleküle, denen die bekannten Banden in Grün und Rot zugehören, beträgt 23000 cal.

die Intensität als konstant angenommen werden darf, was für das sonst von uns verwandte Na-Leuchtrohr sicher nicht zutrifft. Die Fluoreszenzhelligkeit wurde in Abhängigkeit von der Temperatur mit der schon beschriebenen spektralphotometrischen Anordnung gemessen; es ergab sich, daß sie mit der Temperatur langsamer zunahm als der Dampfdruck des atomaren Natriums, der ja gut bekannt ist. Das würde, wenn man die Zahl der im Kubikzentimeter enthaltenen Moleküle der Fluoreszenzhelligkeit proportional setzt, bedeuten, daß die Verdampfungswärme λ_2 der Moleküle kleiner ist als die der Atome (λ_1), oder daß die Dissoziationswärme der ersteren (D) größer ist als λ_1 ($D = 2\lambda_1 - \lambda_2$), und auch größer als die Dissoziationswärme der „echten" Na_2-Moleküle (23000 cal), was sicher ganz unmöglich ist. Die Methode, die für die „echten" K_2-Moleküle sehr brauchbare Werte lieferte, versagt hier augenscheinlich darum, weil ihre wesentliche Voraussetzung auch nicht mehr angenähert erfüllt ist, daß nämlich am Beobachtungspunkt (in der Mitte der Kugel) die Intensität der für die Erregung zur Verfügung stehenden Primärstrahlung bei allen Beobachtungsdrucken gleich groß ist; der Grund hierfür ist vermutlich in dem Umstand zu sehen, daß mit wachsendem Dampfdruck auch die dem einatomigen Natrium angehörende Resonanzlinie durch Kopplungsdämpfung immer mehr verbreitert wird und so ein Teil des weißen Lichtes, der bei niedrigeren Drucken noch praktisch nur von den wenig zahlreichen Molekülen absorbiert wurde und also wenig geschwächt den Dampf durchsetzte, bereits in der Oberflächenschicht unmittelbar hinter der Eintrittsstelle des Primärstrahls absorbiert wird. Über die Lebensdauer der leuchtenden Moleküle ist also bisher nur aus den Auslöschungsversuchen eine Aussage zu gewinnen; und nur soweit es zutrifft, daß eine klassische Streuung nicht durch Fremdgaszusatz von so niedrigem Druck merklich geschwächt wird, ist unsere Annahme, daß es sich bei dem ganzen Phänomen um eine Molekularfluoreszenz handelt, wirklich fundiert[1]).

Ein Teil der bei diesen Untersuchungen verwandten Apparate ist aus Mitteln beschafft, die dem einen von uns vom Kuratorium der Jagorstiftung bewilligt worden sind, wofür wir auch an dieser Stelle bestens danken möchten.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität, Oktober 1931.

[1]) Nach Weisskopfs Ansicht sollte wirklich auch die Rayleighsche Streuung bei Annäherung an die Frequenz der Resonanzlinie durch Fremdgase ebenso ausgelöscht werden wie die Resonanzstrahlung selbst, auch wenn eine gleichzeitige Änderung des Brechungsexponenten nicht zu beobachten ist.

Atomfaktorbestimmungen im Gebiet der anomalen Dispersion.

Von **R. Glocker** und **K. Schäfer** in Stuttgart.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Oktober 1931.)

Bestimmung der Winkel- und Wellenlängenabhängigkeit des Atomfaktors von Eisen beiderseits der K-Absorptionskante. Berechnung der Wellenlängenabhängigkeit mit Hilfe der Dispersionstheorie. Diskussion der Abweichungen zwischen Theorie und Beobachtung. Bestimmung des Atomfaktors von Wolfram und Gold für eine Strahlung auf der langwelligen Seite der L-Absorptionskanten und Vergleich mit der dispersionstheoretischen Berechnung.

Durch die Arbeiten von Armstrong und Wyckoff[1]) ist die Abhängigkeit des atomaren Streuvermögens von der Frequenz der einfallenden Röntgenstrahlung in den Vordergrund des Interesses gerückt worden, nachdem schon früher von Mark und Szilard[2]) aus dem Auftreten verbotener Lauepunkte bei RbBr-Kristallen und Sr—K_α-Strahlung ein anomales Verhalten des Atomfaktors in der Umgebung einer Absorptionskante qualitativ nachgewiesen worden war. Während in hinreichender Entfernung von der Absorptionskante der Absolutwert und die Winkelabhängigkeit des Atomfaktors experimentell bestimmt und theoretisch berechenbar ist[3]), ist sowohl der Umfang des anomalen Gebietes als auch die Größe der Abweichung des Absolutwertes vom Normalwert, sowie eine möglicherweise auftretende Abänderung der Winkelverteilung des Streuvermögens des Atoms noch nicht genau bekannt. Im Hinblick auf die zunehmende Benutzung der Zahlenwerte des Atomfaktors bei der Auswertung von Kristallinterferenzintensitäten für die Zwecke der Strukturbestimmung — eine zuerst von W. L. Bragg[4]) und seinen Mitarbeitern mit großem Erfolg angewandte Methode — erschien es uns wichtig, die Frequenzabhängigkeit des Atomfaktors in der Nähe von Absorptionskanten eingehender zu untersuchen.

1. Versuchsanordnung. Zur Absolutbestimmung von Atomfaktoren wird vorzugsweise die Pulvermethode benutzt, welche gegenüber dem Einkristall den Vorzug besitzt, daß bei genügender Kleinheit der Teilchen von der Extinktion ganz abgesehen werden kann; sind die Pulverkörner

[1]) A. H. Armstrong, Phys. Rev. **34**, 931, 1929; R. W. G. Wyckoff, Phys. Rev. **35**, 215, 583, 1116, 1930.

[2]) H. Mark u. L. Szilard, ZS. f. Phys. **33**, 688, 1925.

[3]) Betreffend Literaturangaben siehe den zusammenfassenden Bericht von W. Ehrenberg u. K. Schäfer in der Phys. ZS. **32**, 1931 (im Druck).

[4]) Vgl. z. B. W. L. Bragg u. I. West, ZS. f. Krist. **69**, 118, 1928.

oder besser gesagt die einzelnen zusammenhängenden Gitterbereiche eines Kornes in ihrer Lineardimension kleiner als $1 \cdot 10^{-5}$ cm, so errechnet sich aus der bekannten Darwinschen Formel als Größenordnung des Extinktionseinflusses etwa 1%, also ein vernachlässigbar kleiner Wert. Um einen Anschluß an eine Absolutbestimmung zu erlangen, wird meist so vorgegangen, daß eine bestimmte Reflexion einer aus gepreßtem Pulver bestehenden Platte oder eines Stäbchens mit einer bestimmten Reflexion von Steinsalz verglichen wird. Dabei muß die Absorption der Strahlung in der Platte oder im Stäbchen sehr genau bekannt sein[1]). Bei der Aufnahme von Winkelabhängigkeiten des atomaren Streuvermögens spielt die Absorptionskorrektion ebenfalls eine wichtige Rolle; zur Berechnung der Absorption in einem Stäbchen sind verschiedene Formeln abgeleitet worden [Debye und Scherrer[2]), Greenwood[3]), Möller und Reis[4]), Rusterholz[5]), Claassen[6])], in denen außer dem Streuwinkel das Produkt aus Absorptionskoeffizient und Stäbchenhalbmesser auftritt. Auch bei der Absolutbestimmung des Atomfaktors durch Zumischung eines zweiten Pulvers mit bekanntem Atomfaktor wird die Absorptionskorrektion an den gemessenen Intensitätswerten auf dem Wege der Rechnung durchgeführt[7]). Von der Unsicherheit einer *rechnerischen* Erfassung des Absorptionseinflusses auf die Intensität kann man auf folgende Weise frei werden: In einem bestimmten Mengenverhältnis wird eine Mischung[8]) hergestellt aus einem Kristallpulver (1) mit bekanntem Atomfaktor und dem zu bestimmenden Kristallpulver (2). Bei einer Debye-Scherrer-Aufnahme verhalten[9]) sich nun die Intensitäten[10]) zweier Linien von (1) und (2), wenn jedes Gitter nur von einer Atomart besetzt ist, wie

$$\frac{S_1}{S_2} = \frac{p_1 \varrho_1 A_2^2 F_1^2 H_1 L_1 K_1 e^{-2M_1} \Sigma_1^2}{p_2 \varrho_2 A_1^2 F_2^2 H_2 L_2 K_2 e^{-2M_2} \Sigma_2^2}. \qquad \text{(I)}$$

[1]) Eine Vereinfachung der Absorptionsbestimmung durch eine fokussierende Methode siehe bei Brentano, Proc. Phys. Soc. **37**, 184, 1925

[2]) P. Debye u. P. Scherrer, Phys. ZS. **19**, 474, 1918.

[3]) G. Greenwood, Phil. Mag. **1**, 963, 1927.

[4]) H. Möller u. A. Reis, ZS. f. phys. Chem. (A) **139**, 425, 1928.

[5]) A. Rusterholz, ZS. f. Phys. **63**, 1, 1930; **65**, 226, 1930; Helv. Phys. Acta **4**, 68, 1931.

[6]) A. Claassen, ZS. f. phys. Chem. **124**, 139, 1926; Phil. Mag. **9**, 57, 1930.

[7]) Rusterholz, l. c.

[8]) Die Zumischungsmethode ist wohl zuerst von J. Brentano (Phil. Mag. **6**, 178, 1928) angegeben worden.

[9]) Abgeleitet aus A. H. Compton, X-rays and Electrons. New York 1927. S. 121.

[10]) Unter Intensität ist verstanden die integrale Intensität, genommen über die ganze Linienbreite.

p Masse des Pulvers, ϱ Dichte, A Atomgewicht, F Atomfaktor, K Absorptionskorrektion, H Häufigkeitszahl der betreffenden reflektierenden Netzebenenart, Lorentzfaktor $L = \dfrac{1 + \cos^2 2\vartheta}{\sin 2\vartheta \sin \vartheta}$, wobei ϑ der Inzidenzwinkel ist, Temperaturfaktor $= e^{-2M}$, wobei M für kubische Gitter nach Debye-Waller zu berechnen ist[1]):

$$M = \frac{6h^2}{m\varkappa T_k} \frac{\sin^2 \vartheta}{\lambda^2} \left[\frac{\Phi(x)}{x} + \frac{1}{4} \right] \qquad \text{(Ia)}$$

(mit Nullpunktsenergie gerechnet). h Plancksches Wirkungsquantum, $\varkappa$ Boltzmannsche Konstante, m Atommasse, T_k charakteristische Temperatur. Σ Strukturfaktor, einzusetzen in Bruchteilen seines Maximalwertes, also z. B. $\Sigma = 1$ für Ebenen mit ungemischten Indizes bei flächenzentriertkubischen Gittern.

Wendet man nun diese Gleichung zunächst nur auf die Linien des Pulvers (1) mit bekanntem Atomfaktor an, so sind nach einer experimentellen Bestimmung von J_1/J_2 alle Größen bis auf K_1/K_2 bekannt[2]). *Es lassen sich also die Relativwerte der Absorptionskorrektion aus der Aufnahme selbst als Funktion des Inzidenzwinkels gewinnen.* Die Absorptionskorrektion für die Linien des Pulvers (2) werden hieraus durch graphische Intrapolation erhalten. Durch Intensitätsmessung von Linienpaaren, bestehend aus je einer Linie der beiden Pulver, ergibt sich dann das zugehörige Verhältnis der Atomfaktoren und damit unter Voraussetzung der Richtigkeit der Atomfaktorwerte für die Substanz (1) die gesuchten Absolutwerte für den Atomfaktor der Substanz (2).

Um Überdeckungen von Linien möglichst zu vermeiden, wurde eine Debye-Scherrer-Kamera von besonders großem Durchmesser (193,6 mm) gebaut; die Abmessungen der spaltförmigen Blenden betrugen $0{,}5 \times 3{,}0$ und $1{,}0 \times 2{,}0$ mm². Wie die Erfahrung zeigt, nimmt mit wachsendem Kammerdurchmesser die Intensität des kontinuierlichen Streuhintergrundes gegenüber der Linienintensität ab, was eine wesentliche Erhöhung der Photometriergenauigkeit zur Folge hat. Naturgemäß werden diese Vorteile mit einer Verlängerung der Expositionszeit erkauft, bei Kupfer-K_α-Strahlung wurde ohne Nickelfilter 200 mA-Stunden, bei Kupfer-K_β-Strahlung 800 mA-Stunden exponiert. Zur Herstellung des Kristallstäbchens wurde die Pulvermischung mit stark verdünntem Zaponlack angerührt und die breiige Flüssigkeit aus einer Messingdüse von 0,5 mm Durchmesser aus-

[1]) P. Debye, Ann. d. Phys. **43**, 49, 1914; I. Waller, Ann. d. Phys. **83**, 153, 1927. Zahlenwerte für $\Phi(x)/x$ sind von Debye angegeben.

[2]) p, ϱ, A heben sich hierbei heraus.

gepreßt; auf diese Weise können Stäbchen von mehreren Millimetern Länge gewonnen werden. Während der Aufnahme wurde das Stäbchen dauernd gedreht. Vergleichsaufnahmen an zwei verschiedenen Präparaten ergaben für die Atomfaktorbestimmung übereinstimmende Resultate, z. B. für Fe (011) bei Molybdänstrahlung 16,4 und 16,5. Fehler durch inhomogene Zusammensetzung der Präparate dürften demnach ausgeschlossen sein. Das Auftreten einer gerichteten Kristallitlage[1]) wurde nie beobachtet; die Ringe waren gleichmäßig geschwärzt und die erhaltenen Atomfaktorwerte lagen alle bei Aufzeichnung in Funktion des Beugungswinkels auf einer glatten Kruve.

Besondere Sorgfalt wurde auf die Herstellung von Pulvern mit genügender Feinheit verwandt. Verschiedene Versuche zeigten, daß die mechanische Zertrümmerung und Aussiebung nicht zu Teilchen mit einem Höchstdurchmesser von $1 \cdot 10^{-5}$ cm führten. Erfolgreicher ist der Weg, den chemischen Prozeß, bei dem die Substanz entsteht, so zu leiten, daß die Ausscheidung in feindisperser Form erfolgt. So läßt sich z. B. bei Reduktion von Wolframtrioxyd, das leicht in genügender Feinheit erhältlich ist, bei erhöhter Temperatur (900° C) im Wasserstoffstrom ein außerordentlich feinkörniges Wolfram gewinnen. Etwa vorhandene größere Teilchen wurden durch Ausschlämmen des Pulvers in Alkohol beseitigt; aus der Fallzeit konnte gleichzeitig die Korngröße des zur Aufnahme benutzten Dispersitätsgrades abgeschätzt werden. Auf diese Weise erhält man eine *obere* Grenze für die Lineardimension der größten zusammenhängenden Gitterbereiche, da möglicherweise ein Korn aus mehreren einheitlichen Gitterbereichen aufgebaut sein kann. Aluminium, Eisen und Gold wurden uns in der erforderlichen Feinheit von dritter Seite zur Verfügung gestellt[2]). Zur Untersuchung der K-Absorptionsgrenze ist Eisen ein besonders geeignetes Objekt, weil sich beiderseits seiner K-Kante eine Reihe von Wellenlängen findet, die als Eigenstrahlungen von Elementen relativ einfach gewonnen werden können. Ähnliches gilt für die L-Kante vom Wolfram; Gold wurde mit in die Untersuchung einbezogen, weil von

---

[1]) Aus diesem Grunde ist die Verwendung von dünnen Folien als Ausgangsmaterial zur Herstellung des Pulvers nicht empfehlenswert, vgl. hierzu die Messungen von Rusterholz (l. c.) an Gold. Außerdem können Spannungen im Gitter die Intensitäten der Interferenzen abändern (U. Dehlinger, ZS. f. Krist. **65**, 615, 1927; J. Hengstenberg u. H. Mark, ZS. f. Phys. **61**, 435, 1930).

[2]) Für die Überlassung des Aluminium- und Eisenpulvers sind wir Herrn Dr. Eisenhut von der I. G. Farben A. G., für die Überlassung des Goldpulvers Herrn Direktor Dr. Dubois von der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt zu Dank verpflichtet.

Brentano[1]) bei Gold, ebenso wie bei Silber, sehr große Abweichungen des Atomfaktors von dem theoretisch zu erwartenden Wert (19,6 statt 61,6) beobachtet worden waren. Bei allen vier Gittern ist eine genaue Berechnung des Temperaturfaktors möglich, da die charakteristischen Temperaturen aus Wärmemessungen gut bekannt sind.

Als Strahlungsquelle dienten technische Röntgenröhren mit Antikathoden aus Molybdän, Kupfer, Nickel[2]), Eisen, sowie eine Haddingröhre mit Chrom, Kobalt[3]) und Selen als Antikathode. Wegen der leichten Verdampfbarkeit des Selens wurde eine dünne Selenschicht auf einer Kupferplatte aufgetragen und erhitzt; es bildet sich dann eine ziemlich hochschmelzende Kupfer-Selenverbindung von der Formel Cu_2Se. Unvermeidbar ist der Nachteil, daß auf dem Film neben den Selenlinien auch die Kupferlinien auftreten.

Die Aufnahmen wurden auf beiderseits begossenen Doneo-Schleussnerfilmen hergestellt; bei einer sechs Minuten dauernden, bei 18 bis 19° C erfolgenden Entwicklung im Hauff-Metol-Hydrochinon-Entwickler ist, wie durch besondere Versuche nachgeprüft wurde, die Schwärzungskurve noch geradlinig bis zu einer absoluten Schwärzung von etwa $S = 1{,}5$. Die Linienschwärzungen lagen stets unterhalb dieser Grenze, so daß nach Abzug der Schwärzung des kontinuierlichen Hintergrundes und des Schleiers aus dem photometrisch gemessenen Schwärzungsverhältnis direkt das Intensitätsverhältnis erhalten werden konnte. Die Photometrierung erfolgte mit einem Hartmannschen Mikrophotometer mit lichtelektrischer Zelle in Rosenbergschaltung. Es erwies sich als zweckmäßig, wegen der ziemlich großen Silberkörner der Emulsion zur Herabsetzung des Einflusses der statistischen Schwankungen einen weiten Spalt (0,17 mm) zu verwenden. Jeder Film wurde mindestens dreimal photometriert. Die Abweichung der Einzelbestimmung des Intensitätsverhältnisses zweier Linien vom Mittelwert dreier Bestimmungen beträgt durchschnittlich $\pm 6\%$, also für das Atomfaktorverhältnis $\pm 3\%$.

Als Bezugssubstanz wurde Aluminium benutzt, da seine Absorptionskante (7,9 Å) von dem untersuchten Wellenlängenbereich (2,3 bis 0,7 Å) weit entfernt ist. Die Atomfaktorwerte des Aluminiums sind von Bearden[4])

---

[1]) J. Brentano, Phil. Mag. **6**, 178, 1928; angegeben ist F_{Au}/F_{Al} für Au (200).

[2]) Die Nickelröhre wurde uns in dankenswerter Weise von der Röntgenröhrenfabrik C. H. F. Müller in Hamburg zur Verfügung gestellt.

[3]) Der elektrolytische Kobaltüberzug des Kupfergrundes wurde von Herrn Dr. Reinhard im Institut von Herrn Prof. Grube hergestellt, wofür wir auch an dieser Stelle bestens danken.

[4]) J. Bearden, Phys. Rev. **29**, 20, 1927.

und James, Brindley und Wood[1]) genau bestimmt und im Einklang mit der theoretischen Berechnung von Hartree befunden worden. Eine an unserem Aluminiumpulver anläßlich einer anderen Untersuchung von W. Ehrenberg früher vorgenommene Absolutmessung ergab mit guter Übereinstimmung den von den obengenannten Autoren angegebenen Wert für F_{Al}, so daß das Pulver sicher hinreichend extinktionsfrei ist.

II. Messungen an der K-Kante. Bei den Aufnahmen an Eisen-Aluminiumpulver ist jede Eisenlinie von einer Aluminiumlinie überdeckt. Die Messung liefert zunächst das Verhältnis der Intensität S_{Al_I} einer Aluminiumlinie I und der Summe S der Aluminiumlinie II und der Eisenlinie. Um hieraus den Atomfaktor der Eisenlinie F_{Fe} zu gewinnen, wird Gleichung (I) so umgeformt, daß die Wirkung der von der Wellenlänge unabhängigen und durch die ganze Beobachtungsreihe konstanten Korrektionsglieder und der von der Wellenlänge abhängigen Korrektionen getrennt überblickt werden kann [siehe Gleichung (II)]. Beim Vergleich eines Linienpaares tritt als wellenlängenabhängige Korrektion nur das Verhältnis v aus Lorentzfaktor und Absorptionskorrektion für die erste und zweite Aluminiumlinie auf. Da der Lorentzfaktor genau berechenbar ist, so kann ein Fehler in bezug auf die Wellenlängenabhängigkeit des gesuchten Atomfaktors von Eisen nur durch die Absorptionskorrektion verursacht werden. Wie oben schon erwähnt, wird diese von Film zu Film dadurch experimentell bestimmt, daß die berechneten Aluminiumlinienintensitäten[2]) $S_{th.}$ ins Verhältnis gesetzt werden zu den beobachteten Intensitäten $S_{exp.}$; abgesehen von einem konstanten Faktor ist dann $\frac{S_{exp.}}{S_{th.}} = K$. Für die dazwischenliegende Eisenlinie, überlagert von einer Aluminiumlinie, wird dann der K-Wert graphisch intrapoliert. Zur Fehlerausgleichung wird für jedes Linienpaar das Verhältnis $\frac{K_{II}}{K_I}$ als Funktion der Wellenlänge aufgetragen und beiderseits der Absorptionskante graphisch ausgemittelt. Die von Rusterholz[3]) inzwischen veröffentlichten Formeln zur Berechnung der Absorptionskorrektion liefern eine erwünschte Kontrolle unserer Bestimmungen; sie gestatten, für jede Wellenlänge eine untere und obere Grenze für die K-Werte anzugeben. Berechnet ist von Ruster-

[1]) R. W. James, G. W. Brindley u. R. G. Wood, Proc. Roy. Soc. London (A) **125**, 401, 1929.

[2]) Berücksichtigt werden hierbei nur die nicht von einer Eisenlinie überdeckten Aluminiumlinien.

[3]) l. c.

holz die Absorptionsfunktion in einem Stäbchen vom Radius R cm und dem Schwächungskoeffizienten μ für den Fall $\mu R = 5{,}2$ und $\mu R = \infty$.

In unserem Falle liegt μR zwischen 3 und 33, und der Vergleich der gemessenen K-Werte mit den theoretischen Grenzwerten ergibt eine recht befriedigende Übereinstimmung. Da bei $\lambda = 2{,}3$ Å die experimentelle Absorptionskorrektion wegen der großen Entfernung zweier aufeinanderfolgender Aluminiumlinien weniger sicher ist als bei den anderen Wellenlängen, so wurde auf Grund des Vergleiches mit der Wellenlängenänderung der berechneten Werte der experimentelle K-Wert um 4% gekürzt.

Die Zahlenwerte der Korrektionen und die erhaltenen F-Werte für Eisen sind für drei Linienpaare in den Tabellen 1 bis 3 angegeben. Der Einfluß des in den Parametern c und C enthaltenen Temperaturfaktors ist aus Tabelle 4 ersichtlich; da mit Nullpunktsenergie gerechnet wurde, stellen die F-Werte in Tabelle 1 bis 3 und in Tabelle 6 und 7 den Atomfaktor für

Tabelle 1.

Vergleich von Al (111) *mit* Al (002) + Fe (011).

$F^2_{Al\,I} = 71{,}9, \quad c = 0{,}35_4, \quad C = 0{,}68_4.$

λ in Å	$\frac{L_I}{L_{II}}$	$\frac{K_{II}}{K_I}$	v	$\frac{\bar{S}}{S_{Al\,(111)}}$	$F^2_{Fe\,(011)}$	$F_{Fe\,(011)}$
2,29	1,43	1,35	$0{,}94_5$	1,40	162	12,7
1,94	1,42	1,28	0,90	1,25	142	11,9
1,79	$1{,}41_5$	1,20	0,85	1,19	144	12,0
1,75	1,41	1,19	0,84	1,13	134	11,6
1,66	1,41	1,28	0,91	0,91	64	8,0
1,54	1,41	1,27	0,90	1,01	89	9,4
1,38	$1{,}39_5$	1,20	0,86	0,94	83	9,1
1,10	1,38	1,10	0,80	1,04	125	11,2
0,71	1,36	1,0	0,73	1,46	266	16,3

Tabelle 2.

Vergleich von Al (113) *mit* Al (222) + Fe (112).

$F^2_{Al\,I} = 42{,}5, \quad c = 0{,}263, \quad C = 0{,}303_5.$

λ in Å	$\frac{L_I}{L_{II}}$	$\frac{K_{II}}{K_I}$	v	$\frac{\bar{S}}{S_{Al\,(113)}}$	$F^2_{Fe\,(112)}$	$F_{Fe\,(112)}$
2,29	0,56	1,06	1,89	1,25	58	7,6
1,94	0,94	1,06	1,12	0,63	42	6,5
1,79	1,00	1,05	1,05	0,63	48	6,9
1,66	1,05	1,06	1,01	$0{,}46_5$	25	5,0
1,54	1,08	1,05	0,97	0,51	36	6,0
1,38	1,10	1,05	0,95	0,51	47	6,1
0,71	$1{,}09_5$	1,0	0,91	1,08	143	12,0

Tabelle 3.

Vergleich von Al (313) *mit* Al (024) + Fe (013).

$F^2_{Al\,I} = 26{,}3, \quad c = 0{,}293, \quad C = 0{,}905.$

λ in Å	$\frac{L_I}{L_{II}}$	$\frac{K_{II}}{K_I}$	v	$\frac{\bar{S}}{S_{Al\,(313)}}$	$F^2_{Fe\,(013)}$	$F_{Fe\,(013)}$
1,79	$0{,}54_5$	1,04	1,91	2,16	20,5	4,5
1,66	0,88	1,03	1,17	1,22	12,1	3,5
0,71	$1{,}05_5$	1,0	0,95	1,93	100	10,0

Tabelle 4.

Temperaturfaktor nach Debye-Waller mit Nullpunktsenergie berechnet.

T_k (Al) = 399° abs., T_k (Fe) = 395° abs.

Interferenz	Al (111)	Al (002)	Fe (011)	Al (113)	Al (222)	Fe (112)	Al (313)	Al (024)	Fe (013)
$\frac{\sin\vartheta}{\lambda}$	0,214	0,248	0,247	0,411	0,429	0,427	0,539	0,554	0,551
e^{-2M}	0,927	0,903	0,952	0,756	0,735	0,865	0,617	0,600	0,787

Atome in Ruhe dar. Die Bezugswerte für F_{Al} sind aus den Messungen von James, Brindley und Wood[1]) entnommen. Experimentell bestimmt wird das Intensitätsverhältnis $\frac{\bar{S}}{S_{Al\,I}}$.

$$F^2_{Fe} = \frac{F^2_{Al\,I}}{c}\left\{\frac{1}{v}\,\frac{\bar{S}}{S_{Al\,I}} - C\right\}, \tag{11}$$

wobei

$$\frac{(H\cdot e^{-2M}F^2)_{Al\,II}}{(H\cdot e^{-2M}F^2)_{Al\,I}} = C \quad \text{und} \quad \frac{\left(\frac{p\varrho}{A^2}H\cdot e^{-2M}\right)_{Fe}}{\left(\frac{p\varrho}{A^2}H\cdot e^{-2M}\right)_{Al\,I}} = c,$$

$$\frac{(L\cdot K)_{Al\,II}}{(L\cdot K)_{Al\,I}} = v.$$

C und c sind für ein und dasselbe Linienpaar von der Wellenlänge unabhängig.

An dem (011)-Reflex von Eisen sind schon von Armstrong und Wyckoff[1]) Atomfaktoren bestimmt worden; ihre Werte sind, nach Anbringung der Temperaturkorrektion, in Tabelle 5 unseren Werten gegenübergestellt. Zahlenmäßige Übereinstimmung ist für $\lambda = 0{,}71$ Å vorhanden; alle anderen Werte sind kleiner als die von Wyckoff erhaltenen.

[1]) l. c.

Unsere Versuche zeigen sehr deutlich das schon von Wyckoff betonte starke Absinken des Atomfaktors, wenn man sich der Absorptionskante von der kurzwelligen Seite annähert. Nach Überschreitung der Kante nehmen die Werte des Atomfaktors wieder zu. Aus Versuchen an Nickel und Kupfer (Fig. 1) war von Wyckoff[1]) auf das Auftreten eines Maximums des Atomfaktors an der Stelle der Wellenlängen der Eigenstrahlung des Atoms geschlossen worden, während unsere Messungen eine monotone Zunahme mit wachsender Wellenlänge ergeben. Bei der Diskussion der Ergebnisse auf Grund der Dispersionstheorie wird im folgenden Abschnitt gezeigt werden, daß die Existenz eines solchen Maximums theoretisch äußerst unwahrscheinlich ist.

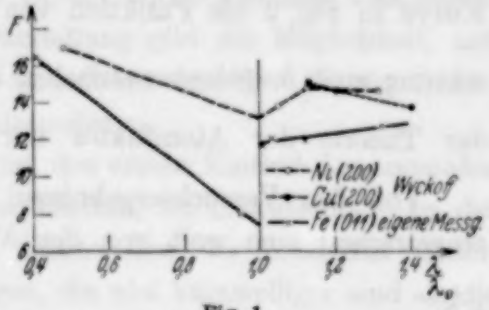


Fig. 1.
Wellenlängenabhängigkeit der Atomfaktoren verschiedener Netzebenen von Nickel, Kupfer und Eisen.

Tabelle 5.

Atomfaktor von (011)-*Eisen, entsprechend* $\sin \vartheta/\lambda = 0{,}247$.

Absorptionskante $\lambda_0 = 1{,}74$ Å.

λ in Å	F (Armstrong und Wyckoff)	F (Eigene Messung)
0,71	16,3	16,3
1,54	11,8	9,4
1,66	10,0	8,0
1,94	13,8	11,9
2,29	—	12,7

Um die Gesetzmäßigkeiten der Abweichung des Atomfaktors vom normalen Verhalten in der Umgebung einer Absorptionskante aufzufinden, ist es wichtig, sich nicht auf die Wellenlängenänderung des Faktors für *eine* Interferenz zu beschränken. Es ist prinzipiell möglich, daß *die Wirkung der anomalen Dispersion sich in zweifacher Weise* bemerkbar macht, nämlich:

1. *Änderung des Absolutwertes des Atomfaktors mit der Wellenlänge für ein und dieselbe Interferenz*;

2. *Änderung der azimutalen Verteilung des Streuvermögens* gegenüber der Hartree- bzw. Thomas-Fermi-Berechnung bei konstanter Wellenlänge.

[1]) Zur besseren Vergleichbarkeit wurde die Abbildung in Funktion von λ/λ_0 umgezeichnet. Die Wyckoffschen Werte beziehen sich auf Zimmertemperatur, unsere auf Atome in Ruhe; zur Umrechnung auf Zimmertemperatur ist der Ordinatenmaßstab für Eisen auf 0,95 zu verkürzen.

Dieser zweite, bisher noch nicht beobachtete Einfluß möge zuerst diskutiert werden. Zu diesem Zwecke ist der nach der Thomas-Fermischen Formel[1]) berechnete Atomfaktor von Eisen durch die ausgezogene Kurve in Fig. 2 als Funktion von $\frac{\sin\vartheta}{\lambda}$ dargestellt[2]). Unter der Voraussetzung einer kugelsymmetrischen Ladungsverteilung des Atoms ist nach der Theorie der Atomfaktor nur von dem Verhältnis $\frac{\sin\vartheta}{\lambda}$ abhängig.

Von den Versuchsergebnissen sind drei besonders typische Kurven eingetragen: eine weit von der Absorptionskante entfernte Wellenlänge (0,71 Å) und zwei Wellenlängen in der Nähe der Absorptionskante, auf der kurzwelligen (1,66 Å) und auf der langwelligen Seite (1,79 Å). Während

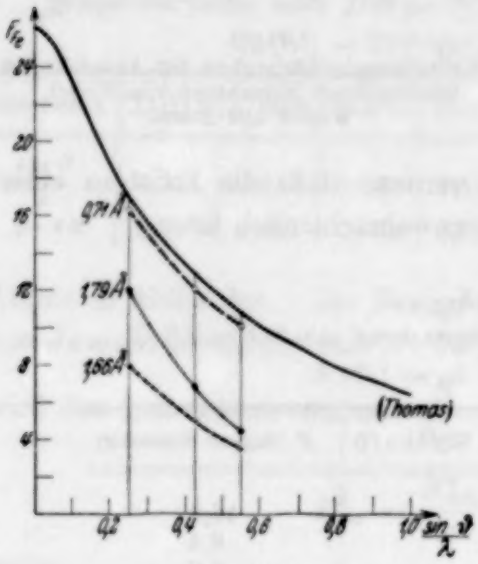


Fig. 2.
Winkelabhängigkeit des Atomfaktors von Eisen für verschiedene Wellenlängen.

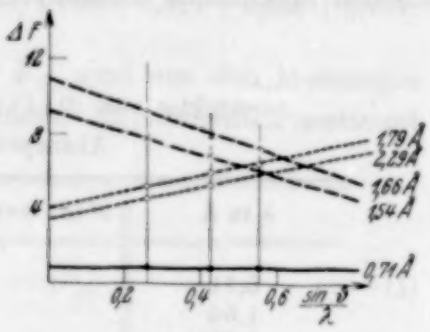


Fig. 3.
Unterschiede zwischen den gemessenen und den nach Thomas-Fermi berechneten Eigenfaktoren von Eisen.

die Winkelabhängigkeit bei der ersteren Kurve praktisch dieselbe ist wie bei der theoretischen Kurve, zeigen die Wellenlängen in der Umgebung der Absorptionskante eine ganz andere Abhängigkeit vom Streuwinkel; der Atomfaktor nimmt mit wachsendem Streuwinkel rascher ab, als nach den Berechnungen von Hartree bzw. Thomas-Fermi zu erwarten ist.

Um diese *Abänderung der Winkelverteilung* näher zu untersuchen, sind in Fig. 3 die Differenzen zwischen den theoretischen und den beobachteten Atomfaktoren bei verschiedenen Wellenlängen für je drei Inter-

[1]) Für Eisen ist zwar die Thomas-Fermi-Formel weniger genau als für hochatomige Elemente; der Vergleich dieser Formel mit der Hartreeschen Berechnung ergibt aber für das dem Eisen benachbarte Element Kupfer nur unwesentliche Unterschiede (James-Brindley, l. c.).

[2]) λ in Å gemessen.

ferenzen aufgezeichnet. Wie man sieht, nehmen die Differenzbeträge mit wachsendem Streuwinkel auf der langwelligen Seite der Kante zu, auf der kurzwelligen ab. Bei einer kurzwelligen Strahlung mit einer von der Kante weit entfernten Wellenlänge ist der Differenzbetrag vom Streuwinkel unabhängig. Diese Art der Darstellung gibt die Möglichkeit, den Differenzbetrag für den Streuwinkel 0 und damit den Wert F_0 des Atomfaktors für die Einfallsrichtung zu extrapolieren.

Die Kenntnis von F_0 erlaubt es nun, den ersten Einfluß der anomalen Dispersion, getrennt von dem zweiten Einfluß, zu diskutieren. In der Einfallsrichtung überlagern sich die Streuwellen der einzelnen Atomelektronen phasengleich; für Strahlungen, die viel kurzwelliger sind als die K-Absorptionskante, ist F_0 bekanntlich gleich der Zahl der Elektronen des Atoms[1]). Auf diesen Fall ($\lambda \ll \lambda_0$) beziehen sich die Berechnungen des Atomfaktors von Hartree und Thomas-Fermi.

Bei Extrapolation auf $\vartheta = 0^0$ läßt sich die *Änderung des Atomfaktors mit der Wellenlänge* aus der neueren Dispersionstheorie[2]) der Röntgenstrahlen, wie sie von Kallmann und Mark[3]), de Kronig[4]), Prins[5]), Waller[6]) mit ziemlich übereinstimmenden Ergebnissen entwickelt worden ist, berechnen.

Ihnen allen gemeinsam ist die auf Kramers zurückgehende Anschauung, daß wegen der kontinuierlichen Absorption der Röntgenstrahlen — Auftreten einer Absorptionskante statt einer Absorptionslinie — nicht mit einer einzigen Resonanzstelle, sondern mit einer stetigen Folge gerechnet werden müsse. Es wird daher eine Reihe von Ersatzoszillatoren angenommen, deren Frequenzen sich im Anschluß an die Kantenfrequenz kontinuierlich nach dem kurzwelligen Spektrum hin erstrecken. In Analogie zu der Wellenlängenabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten wird die Annahme hinzugefügt, daß die Oszillatorenstärke indirekt proportional mit der dritten Potenz der Frequenz ist.

[1]) Daß in Fig. 2 der Schnitt mit der Abszissenachse bei 26 gezeichnet wurde, ist für die Diskussion ohne Bedeutung. Die Annahme, daß zwei oder mehr Elektronen in dem Metallgitter nur sehr lose an den Atomrumpf gebunden sind, würde eine Änderung der Kurve nur bei sehr kleinen Winkeln (vgl. z. B. hierzu die Aluminiumkurve bei James, Brindley, Wood), zur Folge haben.

[2]) Die Grundlagen wurden von C. G. Darwin (Phil. Mag. **27**, 315, 677, 1914) und von P. P. Ewald (Ann. d. Phys. **54**, 519, 1917; ZS. f. Phys. **2**, 332, 1920) entwickelt. Vgl. auch den zusammenfassenden Bericht über „Dispersion der Röntgenstrahlen" von E. Nähring in Phys. ZS. **31**, 401, 1930.

[3]) H. Kallmann u. H. Mark, Ann. d. Phys. **82**, 585, 1927.

[4]) R. de L. Kronig, Journ. Opt. Soc. Amer. **22**, 547, 1928.

[5]) I. A. Prins, ZS. f. Phys. **47**, 479, 1928.

[6]) I. Waller, Phil. Mag. **4**, 1228, 1927; ZS. f. Phys. **51**, 223, 1928.

Wir werden uns im folgenden der Rechnung von Prins anschließen, weil sie eine Berücksichtigung des in der Nähe der Kante nicht mehr vernachlässigbaren Dämpfungseinflusses gestattet. Durch Kombination dieser Formeln mit den von Kallmann und Mark ohne Dämpfung angegebenen Beziehungen zur Berechnung der Streuintensität eines Atoms läßt sich eine Darstellung für den Atomfaktor in Funktion der Frequenz gewinnen, in welcher die Dämpfung mitberücksichtigt ist.

Die von einem Oszillator mit dem elektrischen Moment p und der Eigenfrequenz ν_0 in einer Sekunde nach allen Richtungen insgesamt ausgestrahlte Strahlungsenergie ist

$$J_s' = \frac{32}{3} \cdot \frac{\pi^4 \nu^4}{c^3} |\mathfrak{p}|^2, \quad c \text{ Lichtgeschwindigkeit}, \tag{1}$$

wobei

$$\mathfrak{p} = \frac{e^2}{m} \frac{f}{\omega_0^2 - \omega^2 + i k \omega} \mathfrak{E}_0 \tag{2}$$

ist. Hierbei ist $\mathfrak{E}_0$ = elektrische Feldstärke der einfallenden Welle mit der Frequenz ν, $k = \varkappa w_0$ Dämpfungsfaktor[1]), $\omega = 2\pi\nu$ und $\omega_0 = 2\pi\nu_0$, f = Oszillatorenstärke, e = Ladung eines Elektrons, m = Masse eines Elektrons.

Aus dem Prinsschen Ausdruck für den komplexen Brechungsexponenten n_0, wobei N die Zahl der Oszillatoren in 1 ccm bedeutet,

$$n_0^2 - 1 = \frac{4\pi e^2 N}{m\omega_0^2} \frac{\ln(1 - x^2 + i\varkappa x) + x^2 - i\varkappa x}{(x^2 - i\varkappa x)^2}, \quad x = \frac{\omega}{\omega_0} = \frac{\nu}{\nu_0} \tag{3}$$

ergibt sich mit Hilfe der bekannten Beziehung

$$n_0^2 - 1 = \frac{4\pi N \mathfrak{p}}{\mathfrak{E}_0} \tag{4}$$

die Gleichung

$$\mathfrak{p} = \frac{e^2}{m\omega_0^2} \mathfrak{E}_0 \frac{\ln(1 - x^2 + i\varkappa x) + x^2 - i\varkappa x}{(x^2 - i\varkappa x)^2} \tag{5}$$

oder

$$\mathfrak{p} = \frac{e^2}{m\omega_0^2} \mathfrak{E}_0 [\alpha + i\beta]. \tag{6}$$

Die gesamte Streuintensität J_s eines Atoms, das $Z_1, Z_2, Z_3 \ldots$ Elektronen mit den Eigenfrequenzen[2]) $\nu_{01}, \nu_{02}, \nu_{03} \ldots$ enthält, ist

$$J_s = \frac{32}{3} \frac{\pi^4 \nu^4}{c^3} \left| \sum_n (Z_n \mathfrak{p}_n) \right|^2. \tag{7}$$

---

[1]) $e^{-\pi\varkappa}$ ist die Abnahme der Amplitude auf einer Strecke gleich der Wellenlänge.

[2]) Von der Tatsache, daß die Elektronenschalen mit Ausnahme der K-Schale mehrere Absorptionskanten besitzen, wird der Einfachheit halber zunächst abgesehen. Allen Elektronen einer Schale wird *eine* Kantenfrequenz zugeordnet.

Hierbei ist vorausgesetzt, daß die Abstände der Elektronen klein sind gegenüber der Wellenlänge; auch sind die Phasenbeziehungen der Streuwellen der einzelnen Elektronen eines Atoms nicht berücksichtigt. Auf die Bedeutung dieser Einschränkung für die experimentelle Prüfung wird später noch zurückgekommen werden.

In bezug auf das Verhalten von Atomelektronen mit der Eigenfrequenz ν_0 gegenüber einer einfallenden Welle mit der Frequenz ν sind drei mögliche Fälle zu unterscheiden

1. $\nu \gg \nu_0$ $\qquad \mathfrak{p} = \dfrac{e^2}{m\omega^2}\mathfrak{E}_0.$

Die Elektronen führen phasengleiche Dipolschwingungen aus; normale Dispersion.

2. $\nu \sim \nu_0$ $\qquad \mathfrak{p} = \dfrac{e^2}{m\omega_0^2}\mathfrak{E}_0[\alpha + i\beta]$

gemäß Gleichung (6).

Die Elektronen schwingen phasenverschoben gegenüber den Elektronen der Gruppe 1; anomale Dispersion.

3. $\nu \ll \nu_0$ $\qquad \mathfrak{p} = 0.$

Die Elektronen sind so fest gekoppelt, daß sie nicht mitschwingen können.

Bei der Bildung von $|\sum(Z\,\mathfrak{p})|^2$ hat man die Quadrate der reellen und der imaginären Teile zu addieren; man erhält sodann, wenn Z' Elektronen der ersten Gruppe, Z'' der zweiten Gruppe angehören und wenn die Feldstärke der einfallenden Welle gleich 1 gesetzt wird:

$$\left.\begin{aligned} J_e &= \frac{2}{3}\frac{e^4}{c^3 m^2}\{[Z' + Z''\cdot x^2\cdot\alpha]^2 + [Z''\,x^2\beta]^2\}, \\ \text{wobei}\quad (\alpha + i\beta) &= \frac{\ln(1 - x^2 + i\varkappa x) + x^2 - i\varkappa x}{(x^2 - i\varkappa x)^2} \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

ist;

$$x = \frac{\omega}{\omega_0}$$

gesetzt.

Nach der Definition des Atomfaktors F ist unter F zu verstehen: das Verhältnis der Streuamplitude des Atoms zur Streuamplitude eines freien Elektrons (Dipols); F^2 ist dann das Verhältnis der Streuintensitäten.

Nun stellt der Term vor der geschweiften Klammer in Gleichung (8a) die Streuintensität eines Dipols dar. Es ist also

$$F_0^2 = [Z' + Z'' \cdot x^2 \alpha]^2 + [Z'' \cdot x^2 \cdot \beta]^2. \tag{9}$$

Die Bezeichnung F_0 soll zum Ausdruck bringen, daß der so berechnete Wert des Atomfaktors nur für die Einfallsrichtung $\vartheta = 0^0$ Gültigkeit besitzt, da nur in dieser Richtung die Streuwellen der Elektronen phasengleich sind.

Um nun den Verlauf von F_0 in unmittelbarer Nähe der Frequenz der Absorptionskante verfolgen zu können, gehen wir statt von der Prinsschen Näherung (Entwicklung nach Potenzen von $\varkappa$) von der geschlossenen Form (Gleichung 8) aus. Bei der Trennung von Reellem und Imaginärem ist der Fall $x \leqq 1$ und $x > 1$ wegen des komplexen Arguments des Logarithmus getrennt zu behandeln.

Es ergibt sich

$$\left.\begin{aligned} & x \leqq 1. \\ & x^2 \cdot \alpha = \frac{\frac{x^2-\varkappa^2}{2} \ln[(1-x^2)^2 + \varkappa^2 x^2] - 2\varkappa x \operatorname{arctg} \frac{\varkappa x}{1-x^2} + x^2(x^2+\varkappa^2)}{(x^2+\varkappa^2)^2}, \\ & x^2 \cdot \beta = \frac{\varkappa x \ln[(1-x^2)^2 + \varkappa^2 x^2] + (x^2-\varkappa^2) \operatorname{arctg} \frac{\varkappa x}{1-x^2} + \varkappa x(x^2+\varkappa^2)}{(x^2+\varkappa^2)^2}. \end{aligned}\right\} \tag{9a}$$

$$\left.\begin{aligned} & x > 1. \\ & x^2 \cdot \alpha = \frac{\frac{x^2-\varkappa^2}{2} \ln[(x^2-1)^2 + \varkappa^2 x^2] + 2\varkappa x \operatorname{arctg} \frac{\varkappa x}{x^2-1} + x^2(x^2+\varkappa^2) - 2\varkappa x \pi}{(x^2+\varkappa^2)^2}, \\ & x^2 \cdot \beta = \frac{\varkappa x \ln[(x^2-1)^2 + \varkappa^2 x^2] - (x^2-\varkappa^2) \operatorname{arctg} \frac{\varkappa x}{x^2-1} + \varkappa x(x^2+\varkappa^2) + \pi(x^2-\varkappa^2)}{(x^2+\varkappa^2)^2}. \end{aligned}\right\} \tag{9b}$$

Für den Spezialfall $x = 1$ ist

$$\left.\begin{aligned} \alpha &= \frac{(1-\varkappa^2)\ln\varkappa - \pi\varkappa + 1 + \varkappa^2}{(1+\varkappa^2)^2} \\ \text{und} \\ \beta &= \frac{2\varkappa \ln\varkappa + \frac{\pi}{2}(1-\varkappa^2) + \varkappa(1+\varkappa^2)}{(1+\varkappa^2)^2}. \end{aligned}\right\} \tag{9c}$$

Bei Beschränkung auf die erste Potenz von $\varkappa$ gehen Gleichung (9a) und (9b) in die Näherungsformeln von Prins über:

$$\left.\begin{aligned} &x < 1. \\ &x^2\alpha = 1 + \frac{\ln(1-x^2)}{x^2} \\ &\text{und} \\ &x^2\beta = \frac{\varkappa}{x}\left\{\frac{2-x^2}{1-x^2} + \frac{2\ln(1-x^2)}{x^2}\right\}. \end{aligned}\right\} \quad (9\,d)$$

$$\left.\begin{aligned} &x > 1. \\ &x^2\alpha = 1 + \frac{\ln(x^2-1)}{x^2} - \frac{2\varkappa\pi}{x^3} \\ &\text{und} \\ &x^2\beta = \frac{\pi}{x^2} + \frac{\varkappa}{x}\left\{\frac{2-x^2}{1-x^2} + \frac{2\ln(x^2-1)}{x^3}\right\}. \end{aligned}\right\} \quad (9\,e)$$

Bei Annäherung an $x = 1$ verlieren Gleichung (9d) und (9e) ihre Gültigkeit.

Der Einfluß der Dämpfung $\varkappa$ auf die Frequenzabhängigkeit von F_0^2 ist für die K-Kante von Eisen in Fig. 4 dargestellt. $\varkappa = 6 \cdot 10^{-4}$ errechnet

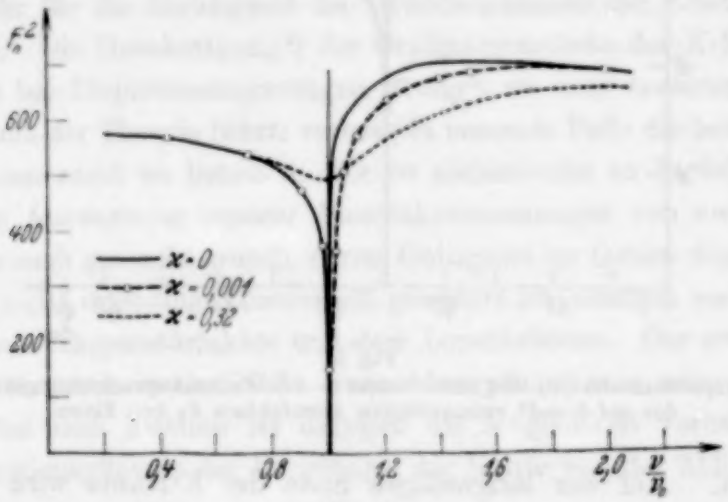


Fig. 4.
Frequenzabhängigkeit des auf Grund der Dispersionstheorie für verschiedene Dämpfungen berechneten Atomfaktors von Eisen.

sich aus der natürlichen Breite der Röntgenspektrallinien (Kupferlinien)[1]), während aus den Larssonschen[2]) Messungen des Brechungsexponenten von Kalkspat und Quarz mit Hilfe der Gleichung (9c) ein $\varkappa$-Wert von der Größenordnung $1 \cdot 10^{-3}$ sich ergibt.

[1]) W. Ehrenberg u. H. Mark, ZS. f. Phys. **42**, 807, 1927; W. Ehrenberg u. G. v. Susich, ebenda **42**, 823, 1927.

[2]) A. Larsson, Dissertation Upsala 1929. (Schnitt der Dispersionskurve mit der zur Absorptionskantenfrequenz gehörigen Ordinate.)

Für den Verlauf von F_0^2 geben beide $\varkappa$-Werte praktisch dasselbe Resultat; ohne Dämpfung gerechnet, würde sich an der Absorptionskante $F_0 = \infty$ ergeben. Um die Wirkung der Dämpfung noch deutlicher hervortreten zu lassen, ist eine Kurve für den physikalisch unwahrscheinlich großen Wert $\varkappa = 0{,}32$ eingezeichnet. Der Anstieg auf der kurzwelligen Seite wird hierdurch verflacht unter gleichzeitiger Erhöhung des F_0-Wertes an der Absorptionskante.

Zum Vergleich mit den gemessenen Atomfaktoren F_0 von Eisen ist die nach Gleichung (8) und (9a) bzw. (9b) berechnete Wellenlängenabhängigkeit von F_0 in Fig. 5 gezeichnet; die Meßpunkte sind mit Kreuzen

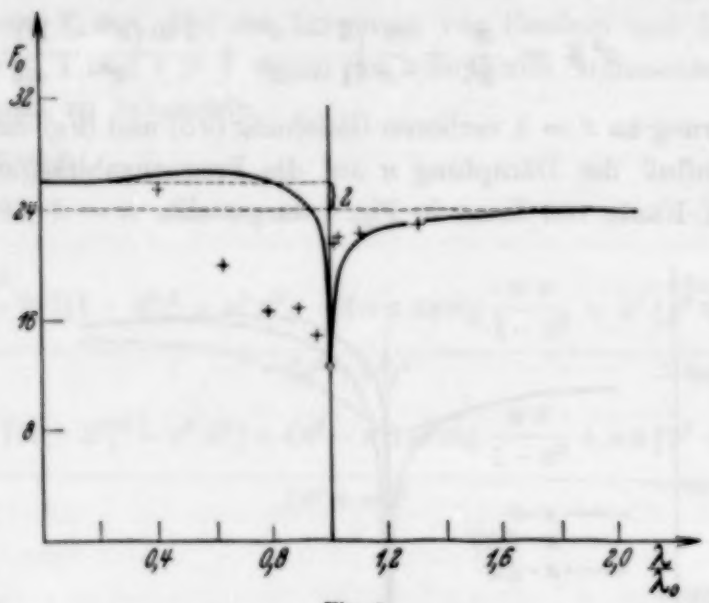


Fig. 5.
Experimentelle (+) und theoretische (— —) Wellenlängenabhängigkeit des auf $\vartheta = 0^0$ extrapolierten Atomfaktors F_0 von Eisen.

eingetragen. Auf der langwelligen Seite der K-Kante wird die Kurve experimentell gut bestätigt, sowohl dem Absolutwert nach als auch in bezug auf den Anstieg mit wachsender Wellenlänge. Da die dispersionstheoretische Berechnung auf der Annahme einer kontinuierlichen Folge von Ersatzoszillatoren auf der kurzwelligen Seite der Kante beruht, kann ein Maximum für die Eigenstrahlung $\left(\frac{\lambda}{\lambda_0} = 1{,}11\right)$ nicht auftreten. Die Beobachtung eines solchen bei Kupfer und Nickel durch Wyckoff ist unvereinbar mit den Grundlagen der Dispersionstheorie. Hingegen ergeben unsere Messungen an Eisen keinerlei Andeutung für die Existenz dieses Maximums.

Auf der kurzwelligen Seite ist unverkennbar, daß die Zunahme von F_0 mit wachsender Entfernung von der Kante sich wesentlich langsamer vollzieht als die Theorie verlangt. Bei der $2^1/_2$fachen Frequenz der Kante wird erst der theoretische Wert nahezu erreicht. *Während also im großen und ganzen der Gang des Atomfaktors F_0 an der K-Kante von der Dispersionstheorie richtig wiedergegeben wird* — ausgeprägtes Minimum an der Stelle der Kante mit beiderseitigem Anstieg bis zu Grenzwerten, welche der Zahl sämtlicher Elektronen (kurzwellige Seite) bzw. der um die 2 K-Elektronen verminderten Zahl (langwellige Seite) entsprechen —, *besteht auf der kurzwelligen Seite in der Umgebung der Kante eine Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment.*

Zur Erklärung dieser Abweichung[1]) könnte man daran denken, daß an den Grundlagen der Dispersionstheorie eine Änderung nötig ist, etwa derart, daß statt des ν^3-Gesetzes für das Abklingen der Oszillatorenstärke eine andere Potenz gesetzt werden müßte. Dem steht aber die gute Bestätigung der Dispersionsformel des Brechungsexponenten für Kalkspat und Quarz durch die Messungen von Larsson[2]) und Kiessig[3]) entgegen. Diese sprechen sehr für die Richtigkeit der Grundannahmen der Röntgendispersionstheorie. Die Herabsetzung[4]) der Oszillatorenstärke der K-Elektronen auf $^2/_3$, die bei Dispersionsmessungen häufig[5]) zu einer besseren Übereinstimmung mit der Theorie führt, vermag in unserem Falle die beobachteten Abweichungen nicht zu beheben. Es ist andererseits zu berücksichtigen, daß bei der Auswertung unserer Atomfaktormessungen von zwei Korrektionen Gebrauch gemacht wurde, deren Gültigkeit im Gebiet der anomalen Dispersion nicht unbedingt theoretisch gesichert ist, nämlich vom Debye-Wallerschen Temperaturfaktor und dem Lorentzfaktor. Der erstgenannte Faktor dürfte auch in der Nähe einer Absorptionskante seine Gültigkeit behalten; bei dem zweiten ist dagegen die Möglichkeit vorhanden, daß das Polarisationsglied in der Umgebung der Kante von der üblichen Form abweicht.

Daß eine Erhöhung der Dämpfung über den Betrag $\varkappa = 1 \cdot 10^{-3}$ hinaus keinen besseren Anschluß an die Messungen liefern würde, zeigt ein Ver-

---

[1]) Diese Abweichung ist weit größer als die Unsicherheit der Extrapolation von F auf $\frac{\sin\theta}{\lambda} = 0$ gemäß Fig. 3.

[2]) l. c.

[3]) H. Kiessig, Ann. d. Phys. **16**, 715, 1931.

[4]) Theoretisch begründet von R. de L. Kronig u. H. A. Kramers, ZS. f. Phys. **48**, 174, 1928.

[5]) Vgl. z. B. Prins (l. c.).

gleich der Fig. 4 und 5. Die aus den Larssonschen Brechungsexponenten für $\varkappa$ errechnete Größenordnung $1 \cdot 10^{-3}$ stimmt gut zu unserem Versuchsergebnis; der kurzwellige Ast der experimentellen Kurve (Fig. 5) zielt nach dem durch einen Kreisring bezeichneten theoretischen Schnittpunkt mit der Ordinate für $\lambda/\lambda_0 = 1$.

Für manche Zwecke (z. B. Strukturbestimmungen) ist es wichtig, abschätzen zu können, auf welchen Mindestwert der Atomfaktor F_0 an einer Absorptionskante absinken kann. Aus Gleichung (9c) ergibt sich für kleine Werte von $\varkappa$ die Näherung:

$$\alpha = 1 + \ln \varkappa, \qquad \beta = \pi/2, \tag{9c'}$$

somit aus Gleichung (9)

$$F^2_{0\,\min} = [Z' + Z'' (1 + \ln \varkappa)]^2 + Z''^2 \cdot \frac{\pi^2}{4}. \tag{10}$$

Ist Z die gesamte Elektronenzahl des Atoms, so ist für die K-Absorptionskante

$$F^2_{0\,\min} = [(Z - 2) + 2 (1 + \ln \varkappa)]^2 + \pi^2. \tag{11}$$

Unter Vernachlässigung des Gliedes π^2 ergibt sich für einen Dämpfungsfaktor von der Größenordnung[1]) $1 \cdot 10^{-3}$ die Näherungsformel

$$F_{0\,\min} = Z - 14. \tag{12}$$

Beachtet man, daß ferner als Grenzwert für $\lambda < \lambda_0$

$$F_{0\,\max} = Z \tag{13}$$

ist und daß auf der langwelligen Seite der K-Kante in genügender Entfernung ($\lambda > \lambda_0$)

$$F_0 = Z - 2$$

wird, so kann man beim Fehlen von Messungen sich wenigstens ein annäherndes Bild vom Verlauf des Atomfaktors eines Elements machen. Für die praktisch in Betracht kommenden Elemente ist das Verhältnis von $F_{0\,\min}/F_{0\,\max}$ für eine Dämpfung $\varkappa = 1 \cdot 10^{-3}$ aus Fig. 6 zu entnehmen.

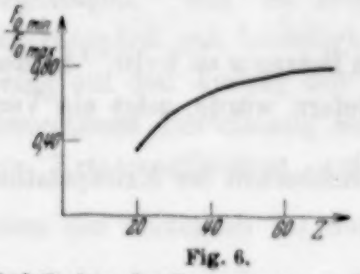


Fig. 6.
Verhältnisse der Grenzwerte von F_0 als Funktion der Atomnummer.

III. Messungen an der L-Kante. Die Ableitung der Gleichung (9) aus der Dispersionstheorie ist nicht beschränkt auf die K-Absorptionskante. Bei der Anwen-

[1]) Da $\varkappa$ nur als Logarithmus vorkommt, haben Veränderungen von $\varkappa$ einen geringen Einfluß auf $F_{0\,\min}$

dung auf die L-Absorption ist z. B. in Gleichung (9) unter Z' und Z'' zu verstehen: Z' = gesamte Elektronenzahl des Atoms nach Abzug der $2K$- und der 8 L-Elektronen, Z'' = Zahl der L-Elektronen = 8.

Die Elemente, deren L-Absorptionskanten im Gebiet der üblichen Wellenlängen (etwa 0,5 bis 2 Å) gelegen sind, haben hohe Ordnungsnummern. Infolgedessen bilden die Elektronen mit anomaler Dispersion nur einen kleinen Bruchteil der Gesamtzahl; dieser Umstand wird aber wieder teilweise dadurch kompensiert, daß bei der L-Absorption die Zahl der anomal streuenden Elektronen viermal so groß ist als bei der K-Absorption. *Man wird daher erwarten müssen, bei der Annäherung an die L-Absorptionskanten hochatomiger Elemente Unterschreitungen des Normalwertes des Atomfaktors von ähnlicher Größenordnung wie bei der K-Kante von Eisen anzutreffen.* Zur experimentellen Prüfung wurden Absolutbestimmungen des Atomfaktors von Wolfram und Gold mit Kupferstrahlung (1,54 Å) vorgenommen. Die L-Kanten von Wolfram liegen zwischen 1,21 und 1,02 Å, die von Gold zwischen 1,04 und 0,86 Å. Die einfallende Wellenlänge ist also rund das $1^1/_2$fache der mittleren Kantenwellenlängen.

Bei den Wolframaufnahmen wurde Aluminiumpulver, bei den Goldaufnahmen Wolframpulver zugemischt[1]). Die Absorptionskorrektion wurde wieder aus jedem Film experimentell ermittelt. Die Auswertung der Intensitäten erfolgte mit Hilfe der Gleichung (1); für jede Interferenz wurde eine von den anderen Interferenzen unabhängige Absolutbestimmung durchgeführt. Abgesehen von der ersten und letzten Linie konnte der Wert des Atomfaktors einer Interferenz zweifach aus einer vorhergehenden und einer nachfolgenden Linie der Eichsubstanz gewonnen werden. Wie die Tabellen 6 und 7 erkennen lassen, ist die Übereinstimmung der beiden

Tabelle 6.

F-Bestimmung von Wolfram für $\lambda = 1{,}54$ Å.

	$\frac{\sin\vartheta}{\lambda}$	e^{-2M}	L	H	$\frac{\varrho}{A^2}\cdot p\cdot 10^3$	F^2_{Al}	$\frac{K_{Al}}{K_W}$	$\frac{S_{Al}}{S_W}$	F_W	
Al (111)	0,214	0,927	7,92	8	1,516	71,9				
W (011)	0,225	0,978	7,10	12	$0{,}049_1$	—	1,03	0,61	49,9	(011)
Al (002)	0,247	0,903	5,58	6	1,516	67,3	0,96	$0{,}32_2$	49,4	
W (002)	0,318	0,956	3,02	6	$0{,}049_1$	—	1,14	1,78	42,2	(002)
Al (022)	0,350	0,815	2,40	12	1,516	54,6	0,95	1,29	43,1	
W (112)	0,389	0,936	1,90	24	$0{,}049_1$	—	$1{,}06_5$	0,55	39,8	(112)
Al (113)	0,410	0,756	1,68	24	1,516	42,5	$0{,}96_5$	$0{,}59_4$	40,3	
Al (222)	0,429	0,735	1,55	8	1,516	39,8				
W (022)	0,449	0,916	1,45	12	$0{,}049_1$	—	$1{,}02_6$	0,52	36,2	(022)

[1]) Aluminium ist ungeeignet wegen der Überdeckung sämtlicher Goldlinien.

Tabelle 7.
F-Bestimmung von Gold für $\lambda = 1{,}54$ Å.

	$\frac{\sin\vartheta}{\lambda}$	e^{-2M}	L	H	$\frac{\varrho}{A^2}\cdot p\cdot 10^3$	F_W^2	$\frac{K_W}{K_{Au}}$	$\frac{S_W}{S_{Au}}$	F_{Au}	
Au(111)	0,213	0,951	7,91	8	0,496	—	0,84	1,59$_5$	53,7	(111)
W (011)	0,225	0,978	7,10	12	0,564	2465	1,22$_5$	2,45	49,9	
Au(002)	0,245	0,935	5,56	6	0,496	—	0,60	0,76$_5$	50,0	(002)
W (002)	0,318	0,956	3,02	6	0,564	1819	1,19	0,67$_8$	42,3	
Au(022)	0,347	0,874	2,37	12	0,496	—	0,83$_3$	2,10	42,3	(022)
W (112)	0,389	0,936	1,90	24	0,564	1605	1,06$_5$	1,36	39,7	(113)
Au(113)	0,407	0,831	1,71	24	0,496	—				

Werte eine gute; die Abweichung vom Mittel beträgt maximal $\pm 1\%$. Bei Aluminium–Wolfram bewegen sich die Absorptionskorrektionen in mäßigen Grenzen; bei Gold-Wolfram sind sie größer. Die bei Gold-Wolframaufnahmen besonders gute Übereinstimmung der Doppelbestimmungen spricht aber für eine ausreichende Genauigkeit der angebrachten Korrektionen.

Die Meßergebnisse sind in Fig. 7 und 8 als Kreuze eingetragen; die ausgezogene Kurve stellt die Werte nach der Formel von Thomas-Fermi

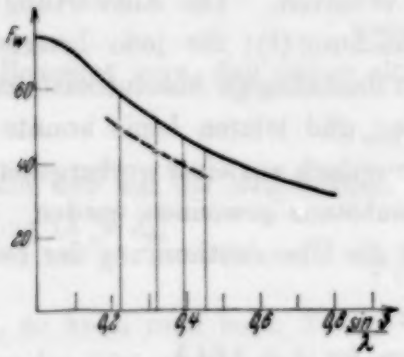


Fig. 7.
Atomfaktoren von Wolfram (– – – experimentell, ——— nach Thomas-Fermi).

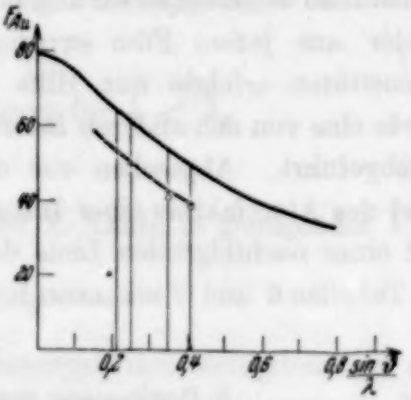


Fig. 8.
Atomfaktoren von Gold (– – – experimentell, ——— nach Thomas-Fermi).

dar, welche ja gerade bei den hochatomigen Elementen besonders zutreffend ist. In Fig. 8 sind noch Werte aus der kürzlich erschienenen Untersuchung von Rusterholz[1]) als Kreisringe eingezeichnet. Die Werte für die beiden ersten Interferenzen weichen bei Rusterholz etwas nach oben ab, was mit dem Vorhandensein einer gerichteten Kristallitlage (Fasertextur) in der mechanisch zerriebenen Goldfolie erklärt wird. Die von Rusterholz auf die gleiche Ursache zurückgeführte Unterschreitung der Thomaskurve

[1]) l. c.

durch die übrigen auf einer stetigen Kurve sich anordnenden Meßpunkte hat andere Gründe; sie ist der direkte *Ausdruck dafür, daß auf der langwelligen Seite der L-Kanten die K- und L-Elektronen nicht mitschwingen, während die Thomas-Fermi-Kurve alle Elektronen des Atoms berücksichtigt.* Man hat demnach zu erwarten, daß die Ordinatendifferenz ΔF zwischen Thomaskurve und den für 1,54 Å gemessenen F-Werten zehn Elektronen beträgt, wenn auf den Winkel $\vartheta = 0^0$ extrapoliert wird. Zum Vergleich sind die beobachteten ΔF in Tabelle 8 zusammengestellt.

Tabelle 8.

Wolfram	$\frac{\sin\vartheta}{\lambda}$ =	0,225	0,318	0,389	0,449	
	ΔF =	9	9	8	7	
Gold	$\frac{\sin\vartheta}{\lambda}$ =	0,213	0,245	0,347	0,407	
	ΔF =	10,5	11,5	10,5	10,0	
				11,5	9,5	(Rusterholz)

Bei Wolfram, dessen L-Kanten der benutzten Wellenlänge etwas näher liegen, scheinen die ΔF-Werte mit abnehmendem Streuwinkel zuzunehmen, so daß sich für $\vartheta = 0^0$ etwa $\Delta F = 11$ ergeben würde. Bei Gold ist in dem untersuchten Gebiet ΔF ziemlich konstant = 10,5. *Die Versuchsergebnisse stimmen mit der theoretischen Erwartung sehr gut überein,* besonders, wenn man bedenkt, daß bei der 1,5fachen Wellenlänge der Kante nach Fig. 5 (K-Kante von Eisen) der langwellige Grenzwert für große Entfernung von der Kante wahrscheinlich noch nicht erreicht ist. Infolgedessen sollte ΔF eher etwas größer als 10 sein.

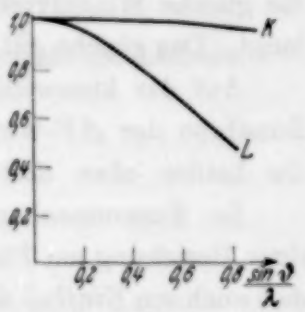


Fig. 9.
Beitrag eines K- bzw. L-Elektrons zum Atomfaktor von Kalium (K^+) nach Hartree.

Zur Frage der *Abänderung der Winkelverteilung des Atomfaktors* in der Umgebung der L-Kante ist noch eine Bemerkung von prinzipieller Bedeutung hinzuzufügen. Der Beitrag der L-Elektronen zum Gesamtwert des Atomfaktors nimmt mit zunehmendem Streuwinkel viel rascher ab als der Beitrag der K-Elektronen. Dies ist anschaulich aus der Fig. 9 zu sehen, die einer Arbeit von James und Brindley[1]) entnommen ist. Nach

[1]) l. c. Die nur wenig verschiedenen Kurven für die (2, 1)- und die (2, 0)-Elektronen der L-Schale sind der Einfachheit halber als eine Kurve von uns gezeichnet worden. Quantitative Schlüsse können nicht gezogen werden, weil 1. die Kurven für Kalium und für Eisen verschieden sind und weil 2. die Berechnung der Kurve für den Fall $\lambda \gg \lambda_0$ erfolgte.

der Methode von Hartree wurde für das Kaliumatom der Beitrag der K- und L-Elektronen getrennt berechnet; der Wert für $\frac{\sin\vartheta}{\lambda} = 0$ ist gleich 1 gesetzt. In dem von uns untersuchten Bereich von $\frac{\sin\vartheta}{\lambda} = 0{,}2$ bis 0,5 ist der Beitrag der K-Elektronen praktisch der gleiche, während der Beitrag der L-Elektronen am Ende des Bereiches nur noch $^3/_4$ des Wertes am Anfang beträgt. Dies hat zur Folge, daß mit wachsendem Streuwinkel die ΔF-Werte gegenüber Thomas-Fermi abnehmen.

In Analogie zu den Messungen an der K-Kante (vgl. Fig. 3) ist zu erwarten, daß auch im Gebiet der anomalen Dispersion der L-Elektronen auf der langwelligen Seite der Kante die Winkelverteilung des Streuvermögens in dem Sinne abgeändert wird, daß die ΔF-Werte gegenüber der Thomas-Fermi-Kurve gegen $\vartheta = 0^0$ hin kleiner werden. Es sind also zwei Einflüsse vorhanden, die einander entgegenwirken und die in gewissen Winkelbereichen sich kompensieren können. Dies scheint bei Gold und nahezu auch bei Wolfram in dem untersuchten Winkelintervall der Fall zu sein. Damit im Einklang ist die Beobachtung von Claassen[1]), nach der die Relativwerte des Atomfaktors von Wolfram für $\lambda = 1{,}54$ Å ungefähr die gleiche Winkelverteilung zeigen, wie sie die Thomas-Fermi-Formel verlangt. Das gleiche gilt für die Relativmessungen von Rusterholz an Gold.

Auf der kurzwelligen Seite der L-Kanten hat man eine ausgeprägte Zunahme der ΔF-Werte mit abnehmendem Streuwinkel zu erwarten, da die beiden oben diskutierten Einflüsse hier im gleichen Sinne wirken.

Im Zusammenhang mit den Untersuchungen an der K-Kante und ihrer Beziehung zur Dispersionstheorie erschien es uns wichtig, festzustellen, daß auch ein *Einfluß der L-Kanten auf den Atomfaktor in der von der Theorie geforderten Größenordnung vorhanden ist.* Die eingehendere Untersuchung der „L-Anomalie" des Atomfaktors bildet den Gegenstand einer im Gange befindlichen Arbeit.

Zusammenfassung.

1. Atomfaktormessungen an Eisenpulver mit verschiedenen Wellenlängen zwischen 0,7 und 2,3 Å zeigen, daß bei Annäherung an die K-Absorptionskante nicht bloß der Absolutwert, sondern auch die Winkelverteilung verändert wird.

2. Die Differenz des Atomfaktors gegenüber dem Wert nach Thomas-Fermi nimmt auf der kurzwelligen Seite der Absorptionskante mit ab-

[1]) A. Claassen, Phil. Mag. **9**, 57, 1930.

nehmendem Streuwinkel zu, auf der langwelligen Seite ab; sie ist konstant für Wellenlängen, die weit von der Absorptionskante entfernt sind.

3. Zur Untersuchung der Wellenlängenabhängigkeit des Absolutwertes wird auf den Streuwinkel Null extrapoliert; die Werte lassen sich dann vergleichen mit theoretischen Werten, die mit Hilfe der Dispersionstheorie berechnet werden. Im großen und ganzen stimmt Theorie und Versuch befriedigend überein: ausgeprägtes Minimum des Atomfaktors an der Absorptionskante und Anstieg nach beiden Seiten; doch erfolgt der beobachtete Anstieg auf der kurzwelligen Seite wesentlich langsamer als theoretisch zu erwarten ist.

4. Zur Abschätzung des kleinsten Wertes, den der Atomfaktor eines Elements an der K-Kante annehmen kann, wird eine Näherungsformel abgeleitet.

5. Durch Messungen am Wolfram und Gold wird nachgewiesen, daß der Absolutwert des Atomfaktors auch in der Umgebung der L-Absorptionskanten um den theoretisch zu erwartenden Betrag den Thomas-Fermischen Wert unterschreitet.

Die Ausführung dieser Arbeit wurde durch die Unterstützung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ermöglicht.

Stuttgart, Röntgenlaboratorium an der Technischen Hochschule.

Eine neue Methode elektrodenloser Leitfähigkeitsmessung.

Von **Werner Braunbek** in Stuttgart.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Oktober 1931.)

Es wird eine elektrodenlose Methode zur relativen Messung der elektrischen Leitfähigkeit von Metallen und Legierungen, besonders im flüssigen Zustand, beschrieben, die auf der Messung des Drehmoments beruht, welches der Probekörper infolge induzierter Wirbelströme in einem magnetischen Drehfelde erleidet. Die Brauchbarkeit der Methode wird an zwei ausgeführten Beispielen, der Messung der elektrischen Leitfähigkeit von *Kupfer* bis 400° C und der elektrischen Leitfähigkeit von *Quecksilber* bis 400° C, gezeigt. Die mit der Methode erzielbare Genauigkeit läßt sich auf weniger als $^1/_2$% Fehlergrenze bringen.

1. Allgemeines.

Um die elektrische Leitfähigkeit von Flüssigkeiten — geschmolzenen Metallen oder Elektrolyten — zu bestimmen, bedient man sich normalerweise eines Widerstandsgefäßes mit zwei Elektroden als Stromzuführung, oder bei besonders empfindlichen Messungen mit vier Elektroden, zwei Stromzuführungen und zwei Potentialsonden.

Es gibt nun aber Fälle, wo die Elektroden als solche stören. Schon bei der Leitfähigkeitsbestimmung gewöhnlicher Elektrolyte ist die Grenzfläche Elektrode—Elektrolyt Ursache einer *Polarisation*, die zur Anwendung von Wechselstrom nicht zu niedriger Frequenz zwingt und auch hierbei noch besondere Vorsichtsmaßregeln — geringe Stromdichte an den Elektroden; Vergrößerung der Elektrodenfläche durch Platinmoor usw. — erforderlich macht. Wesentlich schlimmer ist es schon, wenn bei speziellen Flüssigkeiten, was besonders bei sehr hohen Temperaturen der Fall sein kann, sich überhaupt kein Elektrodenmaterial finden läßt, das mit der Meßflüssigkeit nicht chemisch reagiert, und dadurch unkontrollierbare Nebeneffekte verursachen würde, die die Leitfähigkeitsmessung um so empfindlicher stören, je höher die Leitfähigkeit, je geringer also die zur Messung verwendbare Potentialdifferenz ist. Besonders bei der Leitfähigkeitsmessung gutleitender geschmolzener Elektronenleiter kann eine — absolut genommen — kleine Elektrodenstörung schon ganz beträchtliche Meßfehler verursachen. Endlich ist noch die Möglichkeit zu erwähnen, daß die Leitfähigkeit in einem geschlossenen Gefäß unter hohem Druck stattfinden soll, wobei die dichte Durchführung von Elektroden technische Schwierigkeiten macht und eventuell die Druckfestigkeit des Gefäßes herabsetzt.

In all diesen Fällen besteht prinzipiell die Möglichkeit, *elektrodenlos* die Leitfähigkeit einer in ein elektrisch isolierendes Gefäß eingeschlossenen Flüssigkeitsmenge zu bestimmen mit Hilfe der durch ein äußeres Wechselfeld induzierten *Wirbelströme*. Die Stärke dieser Wirbelströme ist nämlich bei gegebener geometrischer Form der Meßflüssigkeit (Gefäßform, Füllhöhe) und gegebenem induzierenden Wechselfeld der *Leitfähigkeit* der Meßflüssigkeit direkt *proportional*[1]), und so bietet jede Möglichkeit, die Stärke der Wirbelströme relativ zu messen, gleichzeitig eine relative Meßmethode der elektrischen Leitfähigkeit.

Zur Messung der Wirbelströme kommen eine Reihe verschiedener Effekte in Betracht, die nachher näher erörtert werden sollen. Alle diese Effekte sind bei praktisch erreichbaren Feldern und praktisch gebotenen Substanzmengen — höchstens einige Kubikzentimeter — recht geringfügig, und so ist es klar, daß sämtliche Wirbelstrommethoden um so mehr Aussicht auf Erfolg haben, je *größer* die zu messende Leitfähigkeit ist. Sie kommen also in erster Linie für Elektronenleiter in Betracht, obwohl sie sich sicher, vor allem durch Steigerung der Frequenz, auch auf Elektrolyte ausdehnen lassen und teilweise auch schon auf diesem Gebiet angewandt worden sind.

Die nachher eingehend geschilderte spezielle Methode ist in dieser Form auf Leitfähigkeiten von $10^3\,\Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$ aufwärts zugeschnitten. Sie umfaßt damit alle reinen Metalle, die ja bei gewöhnlicher Temperatur 10^4 bis $10^6\,\Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$ aufweisen, und alle normalen Metallegierungen. Die Grenze ihrer Anwendbarkeit wäre auch durch Anwendung etwas größerer Substanzmengen, etwas stärkerer Felder, insbesondere aber höherer Frequenzen mit Leichtigkeit noch um zwei bis drei Zehnerpotenzen zu senken, ohne daß allerdings dadurch das Gebiet der Elektrolyte ($1\,\Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$ und weniger) erreicht würde.

Die Genauigkeit sämtlicher Wirbelstrommethoden wird sich kaum je mit der der üblichen Brückenmethoden messen können. Man wird bei ihnen mit der Erzielung einer Fehlergrenze von $1\,‰$ schon sehr zufrieden sein müssen. Die nachher geschilderte spezielle Methode besitzt sogar eine Fehlergrenze von $^1/_3$ bis $1\,\%$. Dies mag zunächst sehr ungenau scheinen. Aber man darf nicht vergessen, daß die elektrodenlosen Wirbelstrommethoden doch nur in *solchen* Fällen den Brückenmethoden vorgezogen werden, wo sich mit Hilfe der letzteren überhaupt keine Messung, oder höchstens eine Messung mit noch viel geringerer Genauigkeit durchführen

[1]) Wenigstens solange die Rückwirkung der Wirbelströme vernachlässigt werden kann, was praktisch immer zu erreichen ist.

ließe, oder wo die ungenügende chemische Definiertheit des Materials eine höhere Genauigkeit sowieso überflüssig macht.

Für die Messung der relativen Stärke der induzierten Wirbelströme gibt es verschiedene Wege. Entweder kann man ihre Rückwirkung auf den Primärkreis — Verminderung der Selbstinduktion und Erhöhung des Wirkwiderstandes —, oder ihre induzierende Wirkung auf einen dritten Kreis messen. Kompensiert man die Wirkung durch Gegeneinanderschaltung zweier genau gleich gebauter Wirbelstromapparate, von denen der eine den zu messenden Körper, der andere eine entsprechende Anzahl von „Normalkörpern" enthält, so erhält man die bekannte *Induktionswaage*[1]), eine Nullmethode, bei der die Leitfähigkeitsbestimmung durch „Abwägen" mit vorher empirisch geeichten „Leitfähigkeitsstücken" geschehen kann. Natürlich kann die Kompensation auch mit irgendeinem komplexen Wechselstromkompensator geschehen, was sogar verschiedene Vorteile hat. Die Methode der Induktionswaage und verwandte Verfahren sind schon mehrfach zu Leitfähigkeitsbestimmungen herangezogen worden, hauptsächlich für Metalle[2]), vereinzelt auch für Elektrolyte[3]), wo, wie schon betont, die Schwierigkeiten viel größer sind.

Man kann aber auch die ponderomotorische Kraftwirkung zwischen den Wirbelströmen und dem erzeugenden Feld bestimmen. Die einfachste Methode, die sich dafür bietet, ist offenbar die, als induzierendes Feld ein *Drehfeld* zu wählen, das in einem rotationssymmetrischen Versuchskörper mit Achse parallel der Drehfeldachse Wirbelströme erzeugt und auf diese wieder ein *Drehmoment* ausübt, welches für gleiche geometrische Form des Versuchskörpers und gleiches Feld der Leitfähigkeit des Versuchskörpers — fester Körper oder Flüssigkeit in isolierendem Gefäß — direkt proportional ist. Das Drehmoment wird entweder durch den Winkelausschlag des an einem Torsionsfaden aufgehängten Versuchskörpers (*Ausschlagsmethode*) oder durch Kompensation mit einem bekannten Drehmoment (*Nullmethode*) gemessen. Ferromagnetische Stoffe scheiden selbstverständlich — wie bei allen Wirbelstromleitfähigkeitsmessungen — aus.

Diese *Drehfeldmethode* der Leitfähigkeitsmessung ist meines Wissens nirgends veröffentlicht, wenn ich auch kaum glaube, daß sie, so naheliegend wie ihre Grundidee ist, noch nie angewandt wurde. Sie soll im

[1]) Erstmals angegeben von D. E. Hughes, Phil. Mag. (5) **8**, 50, 1879.

[2]) Z. B. A. Oberbeck u. J. Bergmann, Wied. Ann. **31**, 792, 1887; J. Bergmann, ebenda **42**, 90, 1891; M. Wien, ebenda **49**, 306, 1893; E. Lohr, Wien. Ber. **113**, 911, 1904 u. a.

[3]) Z. B. J. A. Erskine, Wied. Ann. **62**, 454, 1897; R. Höber, ZS. f. Elektrochem. **17**, 148, 1911 u. a.

folgenden, vor allem im Hinblick auf die notwendigen Korrektionen und die erzielbare Genauigkeit, dargestellt werden. Dabei möchte ich gleich betonen, daß ich die Drehfeldmethode nur als *relative* Meßmethode benutze, so daß sich die Kenntnis einer genauen Beziehung zwischen Feld, Körperform und -dimensionen und Drehmoment erübrigt. Eine solche Beziehung ließe sich für einfache Körperformen (Zylinder endlicher Länge, Kugel) wohl rechnerisch finden; dies ist aber ganz unnötig, da man ja Stoffe genügend bekannter Leitfähigkeit (z. B. Hg) zur empirischen Eichung zur Verfügung hat und dann nicht an die erwähnten geometrischen Formen gebunden ist. Trotzdem muß eine überschlägige Theorie der Drehfeldmethode, vor allem wegen der anzubringenden Korrektion, an die Spitze gestellt werden.

II. Theorie der Drehfeldmethode.

1. Drehmoment auf geometrisch ähnliche Körper beliebiger Gestalt. Das Drehfeld sei zunächst *homogen*, mit konstantem Betrag H, und mit konstanter Winkelgeschwindigkeit ω rotierend vorausgesetzt. Es sollen nur geometrisch ähnliche Versuchskörper ins Auge gefaßt werden, die durch irgendeine Lineardimension a charakterisiert sind. Die spezifische Leitfähigkeit des Materials sei $\varkappa$.

Da der Stromdichtevektor quellenfrei ist, läßt sich die ganze Wirbelströmung in „Stromröhren" zusammenfassen, die alle in sich geschlossen sind, und die bei geometrisch ähnlichen Versuchskörpern im homogenen Drehfeld ebenfalls geometrisch ähnliche Gestalt haben.

Eine bestimmte herausgegriffene Stromröhre umschlingt einen magnetischen Fluß $\sim a^2 H$, und die Flußänderungsgeschwindigkeit ist $\sim \omega a^2 H$. Mit diesem Ausdruck geht auch die in der Stromröhre induzierte EMK. Andererseits ist der Gesamtwiderstand der Stromröhre $\sim \frac{1}{\varkappa} \cdot \frac{a}{a^2} = \frac{1}{a\varkappa}$, der in der Stromröhre fließende Strom also $\sim a\varkappa \cdot \omega a^2 H = \varkappa \omega a^3 H$.

Dieser Strom hat ein magnetisches Moment von der Größe: Strom mal umflossene Fläche, also $\sim \varkappa \omega a^5 H$, und erleidet im Feld H ein Drehmoment $\sim \varkappa \omega a^5 H^2$. Dies gilt für *jede* Stromröhre, und die Integration über den ganzen Versuchskörper liefert nur noch einen dimensionslosen Zahlenfaktor, der von der Gestalt des Versuchskörpers abhängt, so daß für das Drehmoment die Formel resultiert:

$$M = C \varkappa \omega a^5 H^2. \tag{1}$$

Das Drehmoment geht linear mit der Leitfähigkeit und der Frequenz, quadratisch mit der Feldstärke und mit der fünften Potenz der Linear-

dimension des Versuchskörpers. Durch Variation der letzteren läßt sich also das Drehmoment in sehr weiten Grenzen ändern.

Für einen Versuchskörper gegebener Form und Größe (festes C und a) bildet der Ausdruck $\frac{M}{\omega H^2}$, oder wenn man berücksichtigt, daß in einer *eisenlosen* Drehfeldspule H dem erregenden Strom i proportional ist, der Ausdruck $\frac{M}{\omega i^2}$ ein relatives Maß der Leitfähigkeit. Dieser Ausdruck muß bei den Messungen immer gebildet werden, wenn auch Änderungen der Frequenz und der erregenden Stromstärke in Rechnung gezogen werden müssen. Ist ω und i konstant, so kann M selbst als Maß der Leitfähigkeit gelten. Bei den nachher geschilderten Messungen war zwar ω, nicht aber i genügend unveränderlich; es wurde also der Ausdruck $\frac{M}{i^2}$ als Maß der Leitfähigkeit benutzt. Ist der Drehstrom nicht ganz symmetrisch, d. h. sind die Ströme i_1, i_2, i_3 der drei Phasen nicht genau gleich, und bestehen kleine Phasenabweichungen $\Delta\varphi_1, \Delta\varphi_2, \Delta\varphi_3$, so zeigt die Theorie der Mehrphasenströme, daß in *erster Näherung* (Berücksichtigung nur der linearen Glieder der Abweichungen von der Symmetrie) an Stelle des Stromes i einfach das arithmetische Mittel $\frac{1}{3}(i_1 + i_2 + i_3)$ zu setzen ist, während die Phasenabweichungen in erster Näherung für das Drehfeld überhaupt nichts ausmachen. Da die Abweichungen von der Symmetrie meist gering sind, genügt die erste Näherung völlig.

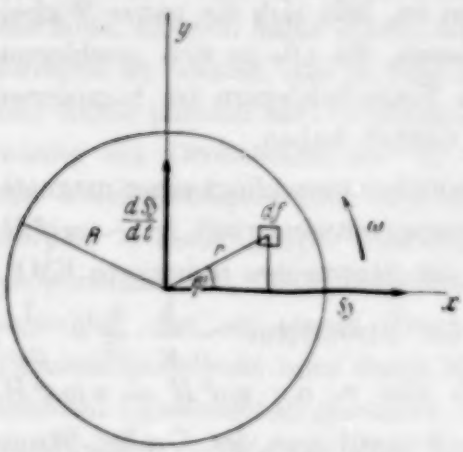


Fig. 1. Querschnitt des zylinderförmigen Probekörpers.

2. Drehmoment auf unendlich langen Zylinder. Im Falle des unendlich langen (oder praktisch im Verhältnis zum Durchmesser sehr langen) Zylinders im homogenen Drehfeld mit Achse parallel Zylinderachse besitzt das ganze Problem Zylindersymmetrie und ist daher sehr leicht streng zu lösen. An diesem Grundbeispiel können auch in einfacher Weise die möglichen Störungen erörtert und die Korrektionen bestimmt werden, die sich dann in erster Näherung auch auf Zylinder endlicher Länge und zylinderähnliche Körperformen übertragen lassen.

Im Falle des unendlich langen Zylinders verlaufen alle Wirbelstromfäden achsenparallel, und es ist daher nur die Stromdichteverteilung über

einen Querschnitt zu berechnen. Ein solcher Querschnitt ist in Fig. 1 dargestellt. Die Zylinderachse fällt in die Z-Richtung. Ein Flächenelement df des Querschnitts ist durch die kartesischen Koordinaten x, y oder durch die Polarkoordinaten r, φ charakterisiert. Der Zylinderradius ist R. In dem betrachteten Moment fällt der Vektor $\mathfrak{H}$ (Betrag H) in die x-Richtung, der Vektor $\frac{d\mathfrak{H}}{dt}$ (Betrag ωH) also in die y-Richtung. Nach der zweiten Maxwellschen Gleichung (im elektromagnetischen Maßsystem)

$$\text{rot}\,\mathfrak{E} = -\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t}$$

fällt der Vektor $\text{rot}\,\mathfrak{E}$ in die $-y$-Richtung und hat den konstanten Betrag ωH, was durch

$$\begin{cases} E_x = 0, \\ E_y = 0, \\ E_z = \omega H x \end{cases}$$

erfüllt ist.

Das elektrische Wirbelfeld ist also achsenparallel und hat den Betrag

$$\omega H x = \omega H r \cos\varphi.$$

Damit wird die Stromdichte:

$$\varkappa\, \omega H r \cos\varphi$$

und die Stärke eines Stromfadens:

$$\varkappa\, \omega H r \cos\varphi\, df.$$

Pro Längeneinheit übt das Magnetfeld H auf diesen Stromfaden eine Kraft

$$\varkappa\, \omega H^2 r \cos\varphi\, df$$

in der y-Richtung und damit ein Drehmoment um die Zylinderachse

$$\varkappa\, \omega H^2 r^2 \cos^2\varphi\, df$$

aus.

Das Gesamtdrehmoment pro Längeneinheit wird:

$$\begin{aligned} M &= \varkappa\, \omega H^2 \int r^2 \cos^2\varphi\, df \\ &= \varkappa\, \omega H^2 \int_0^{2\pi} \int_0^R r^3 \cos^2\varphi\, dr\, d\varphi \\ &= \pi \varkappa\, \omega H^2 \int_0^R r^3\, dr \\ &= \frac{\pi}{4} \varkappa\, \omega H^2 R^4. \end{aligned}$$

Schneidet man von dem Zylinder eine Länge l ab und vernachlässigt die Endenstörung, so wird angenähert:

$$M \approx \frac{\pi}{4} \varkappa \omega l R^4 H^2. \tag{2}$$

Diese Formel ist, wie ein Vergleich zeigt, tatsächlich ein Spezialfall von (1).

3. Die Rückwirkung der Wirbelströme. Alle Rechnungen sind bisher unter der stillschweigenden Voraussetzung durchgeführt, daß die magnetische Rückwirkung der Wirbelströme vernachlässigbar ist, d. h. daß für das Drehmoment nur das primäre Feld H in Frage kommt. Nun haben aber die Wirbelströme ihr eigenes Magnetfeld, das sich dem äußeren Feld überlagert, und dadurch die Verhältnisse außerordentlich kompliziert. Da sich jedoch zeigen wird, daß diese Rückwirkung bei der experimentellen Ausführung vernachlässigbar klein ist, genügt eine grobe Abschätzung, nämlich die Berechnung des Zusatzfeldes H', das die Wirbelströme in der *Zylinderachse* hervorrufen.

Wir beziehen uns hier wieder auf den unendlich langen Zylinder. Dann erzeugt jeder Stromfaden $\varkappa \omega H r \cos \varphi \, df$ in der Zylinderachse ein Zusatzfeld $dH' = \frac{2}{r} \cdot \varkappa \omega H r \cos \varphi \, df$ mit den Komponenten:

$$dH'_x = dH' \cdot \sin \varphi = 2 \varkappa \omega H \sin \varphi \cos \varphi \, df,$$
$$dH'_y = dH' \cdot \cos \varphi = -2 \varkappa \omega H \cos^2 \varphi \, df.$$

Die Integration über den ganzen Querschnitt liefert:

$$\left.\begin{aligned} H'_x &= 0, \\ H'_y &= -\pi \varkappa \omega R^2 H. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Das Zusatzfeld steht also senkrecht zum Primärfeld, verursacht ein *Nacheilen des* resultierenden Feldes gegen das Primärfeld (was für das Drehmoment ohne Einfluß ist) und eine *Änderung des Betrages* von

$$H \text{ auf } \sqrt{H^2 + H'^2} = H \sqrt{1 + \pi^2 \varkappa^2 \omega^2 R^4} \approx H \left(1 + \tfrac{1}{2} \pi^2 \varkappa^2 \omega^2 R^4\right).$$

Für die Rückwirkung ist also die dimensionslose Größe $\pi \varkappa \omega R^2$ maßgebend, und entscheidend für ihre Vernachlässigbarkeit ist die Frage, ob das Quadrat dieser Größe, $\pi^2 \varkappa^2 \omega^2 R^4$, innerhalb der verlangten Meßgenauigkeit vernachlässigbar ist gegen 1. Dies ist, wie nachher gezeigt wird, unter den angewandten Bedingungen der Fall, was von großer Wichtigkeit ist, da bei beträchtlicher Rückwirkung alle bisher abgeleiteten einfachen Gesetzmäßigkeiten versagen, und sogar die Proportionalität des Drehmoments mit der Leitfähigkeit nicht mehr erfüllt ist.

4. Anwendung auf flüssige Versuchskörper; Mitrotieren. In den Abschnitten 1 bis 3 ist die Theorie der Drehfeldmethode für *feste* Versuchskörper skizziert. Sobald jedoch die Leitfähigkeit einer *Flüssigkeit* bestimmt werden soll — und dies ist ja gerade ein Hauptziel der Methode —, tritt eine neue Schwierigkeit auf. Die Flüssigkeit gerät nämlich in ihrem Gefäß infolge des auf sie ausgeübten Drehmoments in *Rotation*, so lange, bis — im stationären Gleichgewichtszustand — das ganze Drehmoment durch Vermittlung der inneren Reibung an die Gefäßwände übertragen wird. Infolge des Mitrotierens ist aber jetzt die relative Winkelgeschwindigkeit des Drehfeldes gegenüber der Flüssigkeit *geringer*, und entsprechend auch das ausgeübte Drehmoment, so daß die Beziehungen (1) und (2) nicht mehr gelten. Für die Verringerung des Drehmoments ist in erster Linie die *innere Reibung* η der Flüssigkeit maßgebend. Je geringer η, desto größer ist die Störung; eine Flüssigkeit ohne innere Reibung ($\eta = 0$) würde im Gleichgewichtszustand mit der Winkelgeschwindigkeit des Drehfeldes rotieren und überhaupt kein Drehmoment auf die Gefäßwände ausüben.

Da der Effekt des Mitrotierens bei der experimentellen Ausführung ziemlich klein ist (wenn auch nicht so klein, daß er immer ganz vernachlässigt werden kann), so genügt auch hier eine Korrektionsrechnung in erster Näherung.

Im stationären Gleichgewicht rotieren die einzelnen Flüssigkeitshohlzylinder eines unendlich langen Flüssigkeitszylinders verschieden rasch. Ihre Winkelgeschwindigkeit sei $\omega_F = f(r)$, während ω weiterhin die (konstante) Winkelgeschwindigkeit des Drehfeldes bedeuten soll. Dann ist das Wirbelstromdrehmoment auf einen dünnen Hohlzylinder nicht mehr $\pi \varkappa \omega H^2 r^3 dr$, sondern

$$dM = \pi \varkappa (\omega - \omega_F) H^2 r^3 dr. \tag{4}$$

Andererseits gilt nach den hydrodynamischen Grundgleichungen für reibende Flüssigkeiten:

$$dM = -2\pi\eta \frac{d}{dr}\left(r^3 \frac{d\omega_F}{dr}\right) dr.$$

Gleichsetzung beider Ausdrücke liefert die Differentialgleichung für ω_F:

$$\frac{d}{dr}\left(r^3 \frac{d\omega_F}{dr}\right) = -\frac{\varkappa}{2\eta} H^2 (\omega - \omega_F) r^3. \tag{5}$$

Die erste Näherung der Lösung besteht nun darin, daß man für die Berechnung des Mitrotierens die *ungestörte* Drehmomentverteilung zugrunde legt, also auf der rechten Seite der Gleichung (5) ω_F gegen ω ver-

nachlässigt. Die Lösung der so vereinfachten Gleichung mit den Randbedingungen

$$\begin{cases} r = 0, \\ \dfrac{d\omega_F}{dr} = 0, \end{cases} \qquad \begin{cases} r = R, \\ \omega_F = 0 \text{ (Gefäßwand)} \end{cases}$$

wird:

$$\omega_F = \frac{\varkappa}{16\eta} H^2 \omega (R^2 - r^2). \tag{6}$$

Dies in (4) eingesetzt, von 0 bis R integriert und mit l multipliziert, liefert für das Drehmoment auf einen Zylinder von der Länge l:

$$M = \frac{\pi}{4} \varkappa \omega l R^4 H^2 - \frac{\pi}{192} \cdot \frac{1}{\eta} \varkappa^2 \omega l R^6 H^4.$$

Setzt man das ungestörte Drehmoment

$$\frac{\pi}{4} \varkappa \omega l R^4 H^2 = M_0,$$

so wird:

$$M = M_0 \left(1 - \frac{1}{48\eta} \varkappa R^2 H^2\right).$$

Oder mit Rücksicht darauf, daß $\pi l R^2$ das Zylindervolumen V darstellt:

$$M = M_0 \left(1 - \frac{M_0}{12 \omega \eta V}\right), \tag{7}$$

eine Form, die für die praktische Anwendung besonders brauchbar ist.

III. Die ausgeführte Meßapparatur.

Die gesamte Meßapparatur ist in Fig. 2 gezeichnet. Sie besteht aus der eigentlichen Meßdrehfeldspule A, dem elektrischen Ofen B in ihrem Innern (um die Leitfähigkeit geschmolzener Metalle und die Temperaturabhängigkeit von Leitfähigkeiten bestimmen zu können), dem Thermoelement C, dem Versuchskörper D, dem Torsionsgehänge E mit Spiegel und Hilfskupferklötzchen, und der Hilfsdrehfeldspule F. Das Ganze ist ein noch ziemlich handlicher Apparat von etwa 70 cm Gesamthöhe und auf einer Grundplatte von 25×25 cm² mit drei Stellschrauben montiert, etwa wie ein großes Galvanometer.

1. Die Meßdrehfeldspule. Die Meßdrehfeldspule (wie auch die Hilfsdrehfeldspule) ist *eisenlos*, um die Proportionalität zwischen erregendem Strom und Feld zu garantieren, und vor allem, um Änderungen des Feldes mit der Temperatur auszuschließen. Auch größere Metallstücke sind in

ihrer Nähe und vor allem in ihrem Innern vermieden, um nicht das Feld durch Wirbelströme in diesen in unkontrollierbarer Weise zu stören. Das einzige Metall im Innern der Drehfeldspule bildet die Heizwicklung des Ofens, das Thermoelement und der Probekörper mit Aufhängung.

Die Drehfeldspule ist auf ein Gestell aus Holz und Pappe gewickelt, in ähnlicher Weise wie der Stator einer Drehstrommaschine. Der Umfang ist in sechs gleiche Sektoren zu je zehn Nuten geteilt. In jeder Nute liegen neun Drähte. Die Drähte je zweier gegenüberliegender Sektoren sind sinngemäß zu einer Spule vereinigt. Die drei so entstehenden Spulen liegen in Dreiecksschaltung. Durch besondere Vorsichtsmaßnahmen bei der Wicklung ist für die drei Spulen ungefähr gleiche Drahtlänge, gleicher Ohmscher Widerstand und gleiche Selbstinduktion erzielt. Im ganzen sind 1,1 kg Kupferdraht von 1 mm Durchmesser = 150 m aufgewickelt.

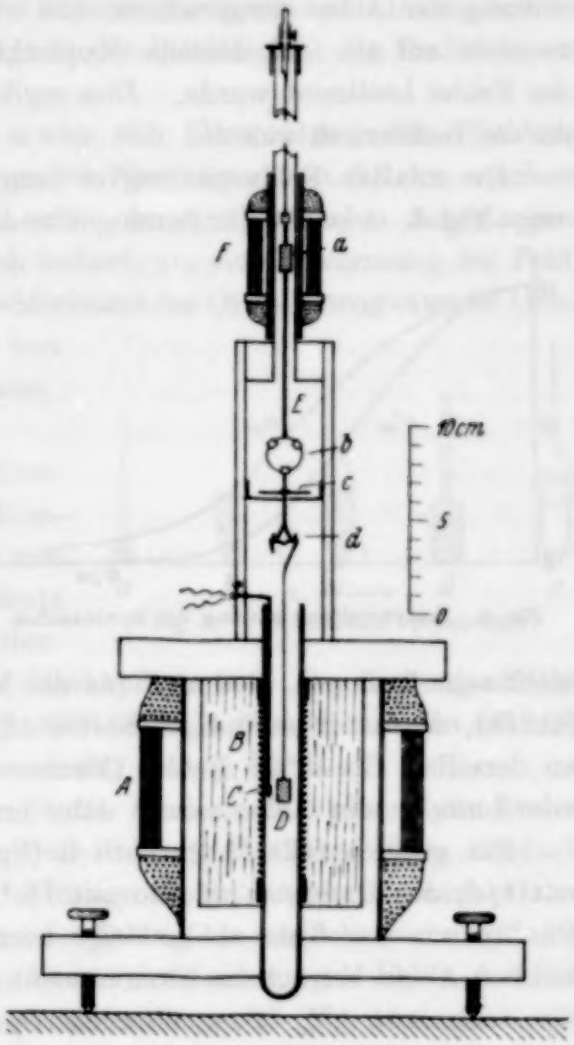


Fig. 2. Der Meßapparat.

Die Spule hat einen frei verfügbaren Innenraum von 10 cm Durchmesser. Ihr äußerer Durchmesser beträgt 15 cm, ihre Gesamthöhe 16 cm. Ein (Linien-) Strom von 5 Amp. erzeugt in ihrem Mittelpunkt ein Drehfeld von der Größenordnung 100 Gauß. Dieser Strom kann aber der Spule wegen Erwärmung nur wenige Minuten zugemutet werden.

Für die Messung benutzt wurden Ströme zwischen 4 und 5 Amp., die mit einem Präzisionswechselstromamperemeter gemessen wurden. Der Drehstrom wurde dem städtischen Netz mit *50 Perioden* entnommen, mit einem kleinen Transformator von 220 Volt auf etwa 15 Volt herabtransformiert und mit dieser Spannung direkt an die Drehfeldspule gelegt.

Dazwischen lagen nun noch in jeder Phase ein ausgespannter blanker Konstantandraht variabler Länge, der dazu diente, die drei Linienströme auf genau denselben Wert abzugleichen.

Die relative Feldverteilung im Innern der Spule wurde vor allem entlang der Achse ausgemessen, und zwar in der Weise, daß das Drehmoment auf ein und dasselbe Kupferklötzchen an verschiedenen Stellen des Feldes bestimmt wurde. Dies ergibt direkt Relativwerte von H^2 und daraus rechnerisch von H.

Die relative Feldverteilung entlang der Achse (Spulenmitte $H = 1$) zeigt Fig. 3. s ist die Entfernung von der Spulenmitte in Zentimeter. In der Nähe der Spulenmitte (annähernd gültig bis $s = \pm 4$ cm) ist die relative Unterschreitung des Höchstwertes des Drehmoments:

$$-\frac{\Delta(H^2)}{H^2_{max}} = 3 \cdot 10^{-3} s^2.$$

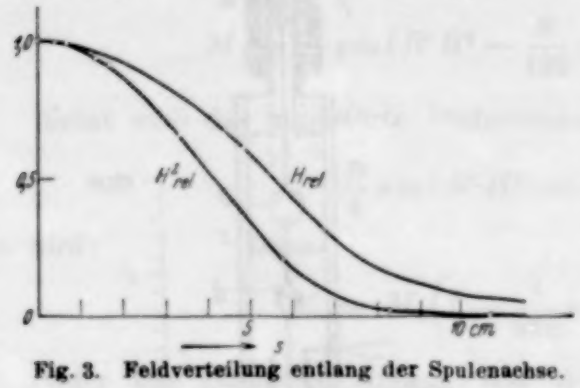


Fig. 3. Feldverteilung entlang der Spulenachse.

Das Feld ist also, wie bei dem großen verfügbaren Raum nicht anders zu erwarten ist, nicht sehr homogen, was aber für die Messungen der Leitfähigkeit nicht schadet, wenn nur darauf geachtet wird, daß die Probekörper sich immer an derselben Stelle des Feldes (Maximum!) befinden. Eine Abweichung von 1 mm in der Achse macht dann erst 0,03% Fehler aus.

Für große s fällt H theoretisch (Spule wirkt als rotierender Dipol!) mit $1/s^3$, das Drehmoment also mit $1/s^6$, was auch durch die gemessenen Punkte von $s = 6$ cm ab bestätigt wird. Durch diesen außerordentlich raschen Abfall beträgt das Drehmoment z. B. 10 cm über der Spulenmitte nur noch etwa 1%, 20 cm über der Spulenmitte nur nur etwa 10^{-4} des Drehmoments in der Spulenmitte.

Die Feldänderungen senkrecht zur Spulenachse, also bei exzentrischer Aufhängung des Probekörpers, wurden nur in dem engen Raum des elektrischen Ofens gemessen und sind hier kaum sicher festzustellen. Sie sind jedenfalls *höchstens* von der Größenordnung von $1^0/_{00}$ bei 1 mm Verschiebung.

2. Der elektrische Ofen. Der elektrische Ofen ist im Innern der Drehfeldspule angebracht. Er ist, um kompaktes Metall zu vermeiden, auf ein Rohr aus Hartglas von 18 mm lichter Weite gewickelt, das zur Vermeidung von Luftströmungen unten geschlossen ist.

Die Wicklung darf *keinesfalls aus magnetischem* Material, also z. B. nicht aus Chromnickel bestehen. Eine Reihe von Mißerfolgen bei meinen ersten Messungen rührte daher, daß der Ofen mit Chromnickeldraht gewickelt war, wodurch in seinem Innern das Drehfeld teilweise abgeschirmt wurde, und zwar *immer weniger bei höheren Temperaturen*. Dadurch wird natürlich eine Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit des Probekörpers völlig verzerrt wiedergegeben.

Als genügend unmagnetisch erwies sich *Konstantan*. Die Wicklung des endgültigen Ofens bestand aus 50 Windungen von 0,3 mm starkem Konstantandraht und war nach außen durch viele Lagen Asbestpapier mit Luftzwischenräumen thermisch isoliert, um eine Erwärmung der Feldspule zu vermeiden. Der Gesamtwiderstand des Ofens betrug etwa 30 Ohm. Er wurde bis zu einer Temperatur von 430° C benutzt, die bei etwa 1,4 Amp. Heizstrom erreicht wurde[1]).

3. Das Thermoelement. Zur Temperaturmessung diente ein Silber-Konstantan-Thermoelement von 0,2 mm Drahtdurchmesser, das zum Schutz gegen chemische Angriffe im Ofeninnern vollständig in einer feinen Glaskapillare lief. Die Eichung erfolgte mit den Schmelzpunkten von Sn (231,8°), Cd (320,9°) und Zn (419,4°). Die Genauigkeit der Temperaturmessung war $\pm {}^1/_2{}^0$ C.

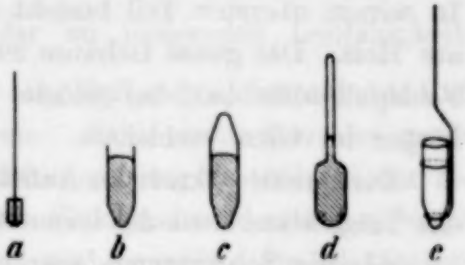


Fig. 4. Verschiedene Probekörper.

4. Der Probekörper. Feste Stoffe werden als kleine Zylinderchen verwendet, die durch eine feine zentrale Bohrung an einem Konstantandraht aufgehängt sind (siehe Fig. 4a). Flüssige Stoffe müssen in einem offenen oder geschlossenen Gefäß aus Glas oder Quarz, das möglichst nahe Zylinderform hat (damit die abgeleiteten Korrektionsformeln gelten), in das Feld gehängt werden. Verschiedene Gefäßformen zeigt Fig. 4b bis d. Die Gefäße hängen in einem Halter aus Draht, bei dem besonders darauf zu achten ist, daß in ihm selbst keine merklichen Wirbelströme induziert werden (keine geschlossenen Kreise mit Windungsebene parallel der Rotationsachse des Feldes!). Bewährt hat sich die Form Fig. 4e aus 0,6 mm starkem Konstantandraht. Gehänge aus Glasstäben, die völlig wirbelstromfrei wären, haben sich wegen ihrer großen Zerbrechlichkeit weniger bewährt.

[1]) Die Erwärmung des Probekörpers durch die Wirbelströme ist völlig unmerklich, da die an den Probekörper übertragene Leistung nur von der Größenordnung 10^{-5} Watt war.

5. Das Torsionsgehänge. Die Torsionsaufhängung bestand aus einem etwa 30 cm langen Metallbändchen (Engelshaar), das oben an einem Torsionskopf befestigt ist und unten das Gehänge trägt. Dieses letztere besteht aus einem geraden Draht, der von oben nach unten zuerst ein kleines Kupferklötzchen (Hilfskupferklötzchen *a*, Fig. 2), dann einen Spiegel *b*, dann eine Abdeckscheibe *c* trägt, die ein Eindringen von Dämpfen aus dem Ofen zum Spiegelraum erschweren soll und in einer kleinen Klauenkupplung *d* endet, welche ein verdrillungsfreies Aufhängen irgendeines Probekörpers gestattet. Das Gehäuse, in dem die ganze Einrichtung hängt, besitzt gegenüber dem Spiegel eine Planglasscheibe zum Beobachten, gegenüber der Klauenkupplung ein Türchen zu deren Bedienung, das während der Messung zur Vermeidung von Luftströmungen geschlossen ist. In seinem obersten Teil besteht es aus einer Glasröhre, im unteren Teil aus Holz. Das ganze Gehäuse ist samt dem Gehänge vollständig von der Feldspule abhebbar; bei gelöster Klauenkupplung kann dabei der Probekörper im Ofen verbleiben.

Die Direktionskraft der Aufhängung war (ohne Belastung) 4,38 cm Dyn, das Trägheitsmoment des leeren Gehänges (ohne Probekörper) etwas über 1 g cm², die Schwingungsdauer *ohne* Probekörper also etwa 3 Sekunden.

Die Ablesung geschah *objektiv* bei einem Skalenabstand von 640 mm und einer Skalenteilung in Millimeter. Die meist benutzten Ausschläge lagen in der Größenordnung 100 bis 150 mm, was einem Wirbelstromdrehmoment von etwa 0,5 cm Dyn entspricht. Die Ablesung konnte auf $^1/_2$ mm genau erfolgen.

6. Die Hilfsdrehfeldspule. An der Stelle des Gehäuses, wo sich innen im Glasrohr das Hilfskupferklötzchen befindet, liegt außen um das Glasrohr herum noch eine zweite kleine Drehfeldspule. Diese Hilfsdrehfeldspule dient in Verbindung mit dem Hilfskupferklötzchen dazu, völlig unabhängig vom Probekörper auf das Gehänge noch ein weiteres, meßbares Drehmoment ausüben zu können. Einmal läßt sich damit das Drehmoment auf den Probekörper kompensieren und so eine Nullmethode durchführen. Dann ist aber auch die Möglichkeit, ein vom Probekörper unabhängiges Drehmoment zur Verfügung zu haben, für eine Reihe anderer Zwecke sehr dienlich, z. B. um bei flüssigen Probekörpern Schwingungen des Systems anzustoßen, ohne dabei die Flüssigkeit in einseitige Rotation zu versetzen, und anderes mehr. Infolge des raschen Feldabfalles entlang der Spulenachse ist die Einwirkung des Hauptfeldes auf das Hilfskupferklötzchen, und erst recht die des Hilfsfeldes auf den Probekörper, unmeßbar klein.

IV. Meßmethode, Korrektionen, Genauigkeit.

Die *Meßmethode* ist je nach ihrem Ziel in verschiedener Hinsicht zu variieren. Zunächst besteht immer die Auswahl zwischen *Ausschlagsmethode* und *Nullmethode* durch Kompensation des Probekörperdrehmoments mittels des Hilfsfeldes und Hilfskupferklötzchens. Bei der Ausschlagsmethode bilden etwaige Änderungen der Direktionskraft der Aufhängung eine Fehlerquelle. Bei der Nullmethode fällt diese Direktionskraft heraus. Es wird so gemessen, daß das Hilfsfeld über einen Dreiphasen-Flüssigkeitsregulierwiderstand und ein Präzisionsamperemeter an Spannung liegt, und der Strom in ihm so lange geändert wird, bis das Hilfsdrehmoment das Probekörperdrehmoment gerade aufhebt. Ist der Strom in der Hilfsspule i_H, in der Hauptspule i, so ist ωi_H^2 ein relatives Maß des Drehmoments M, und $\frac{M}{\omega i^2}$ oder $\frac{i_H^2}{i^2}$ ein relatives Maß der zu messenden Leitfähigkeit. Ein Vorteil der Nullmethode ist also noch, daß sich ω heraushebt, daß also Frequenzschwankungen nicht stören. Dem steht aber der große Nachteil gegenüber, daß eine weitere Strommessung i_H und bei der nie zu erreichenden vollen Symmetrie des Flüssigkeitswiderstandes sogar drei Strommessungen in den drei Phasen nötig werden. Da alle Ströme durch Netzschwankungen und vor allem durch Erwärmungserscheinungen sich zeitlich etwas ändern, so läßt sich die Nullmethode, die für jede Einstellung ziemlich zeitraubend ist, sehr schwer genau durchführen. Es wurde deswegen im folgenden *ausschließlich* nach der *Ausschlagsmethode* gearbeitet.

Es können mit der Drehfeldmethode hauptsächlich vier Ziele verfolgt werden:

1. Die relative Messung der Leitfähigkeit eines festen Stoffes gegen eine feste Normalsubstanz. Beide Stoffe werden dabei in geometrisch kongruenter Form, etwa als kleine Zylinderchen gleichen Durchmessers und gleicher Höhe, an genau dieselbe Stelle des Drehfeldes gehängt. Der Ausschlag in Skalenteilen beim Strom i_1 bzw. i_2 sei φ_1 bzw. φ_2. Dann ist $\frac{\varphi_1}{i_1^2} : \frac{\varphi_2}{i_2^2}$ das Verhältnis $\varkappa_1 : \varkappa_2$ ihrer Leitfähigkeiten.

2. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit eines festen Stoffes. Hierfür kann ein Stück des betreffenden Materials von *beliebiger Form* verwendet werden, was bei manchen Materialien, die sich schlecht bearbeiten lassen, noch ein besonderer Vorteil ist. Es wird φ/i^2 bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Damit ist die relative Leitfähigkeit

in Abhängigkeit der Temperatur bekannt. Für die Wärmeausdehnung muß noch eine Korrektion eingeführt werden, die nachher erörtert wird.

3. Die relative Leitfähigkeit einer Flüssigkeit gegen eine Normalflüssigkeit (z. B. Hg). Die beiden Flüssigkeiten müssen im selben Gefäß mit *derselben Füllhöhe* verwendet werden. Dies ist ein heikler Punkt, da die exakte Messung der Füllhöhe meist Schwierigkeiten macht, vor allem, wenn man bedenkt, daß zur Erzielung geometrischer Kongruenz auch der Meniskus beider Flüssigkeiten exakt gleich sein müßte, was sich nie erreichen läßt. Man hilft sich am besten durch Verwendung eines Gefäßes der Form d), Fig. 4. Steht der Flüssigkeitsspiegel in der engen Ansatzröhre, so ist, weil das Wirbelstromdrehmoment mit der vierten Potenz des Radius geht, der Einfluß der Füllhöhe nur noch sehr klein, der Einfluß der Meniskusform schon völlig verschwindend. Noch weiter herabdrücken kann man übrigens diesen Einfluß, wenn man in der engen Ansatzröhre die Flüssigkeit so weit heraufragen läßt, daß ihre Oberfläche schon in Regionen sehr schwachen Drehfeldes kommt. Korrektionen für das Mitrotieren sind anzubringen.

4. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit einer Flüssigkeit. Hierfür gilt Entsprechendes. Außer der Korrektion für das Mitrotieren (wegen Änderung von η mit der Temperatur) sind zwei Korrektionen für Wärmeausdehnung anzubringen. Eine für die Gefäßausdehnung und eine für die Änderung des Flüssigkeitsspiegels. Die letztere ist wieder für die Gefäßformen b) und c), Fig. 4, recht groß und wegen der Unbestimmtheit des Meniskus sehr ungenau. Auch hier führt die Gefäßform d) zu zuverlässigen Resultaten. In der engen Ansatzröhre ist zwar die Änderung des Flüssigkeitsspiegels pro Grad Temperaturänderung größer, aber der Radiuseinfluß auf das Drehmoment geht mit der vierten Potenz, so daß die Korrektion insgesamt sehr viel kleiner wird als bei Form b) und c).

An die direkten Ablesungen müssen folgende *Korrektionen* angebracht werden:

1. Bogenkorrektion. Die an der geraden Skale abgelesenen Ausschläge müssen in bekannter Weise auf Bogen korrigiert werden. Bei 150 mm Ausschlag machte diese Korrektion 1,7% aus.

2. Stromkorrektion. Die Stromkorrektion ist überall schon damit berücksichtigt, daß nicht der Ausschlag φ, sondern φ/i^2 als Maß für die Leitfähigkeit herangezogen wird. Da die Netzschwankungen bis zu 10% betragen, und auch die Erwärmung der Transformatoren und Spulen beträchtliche Stromänderungen zur Folge hat, ist diese Korrektion unbedingt notwendig.

3. Asymmetriekorrektion. Es müßte eigentlich der Strom in allen drei Phasen gemessen und $i = {}^1/_3\,(i_1 + i_2 + i_3)$ eingesetzt werden. Es zeigte sich jedoch, daß auch bei starken Netzschwankungen das Verhältnis der drei Phasen nahezu dasselbe blieb, so daß mit Hilfe von Vorschaltwiderständen ein für allemal $i_1 = i_2 = i_3$ eingestellt werden konnte. An dieser Einstellung waren nur in größeren Zeitabständen ganz kleine Nachregulierungen notwendig. Es genügte somit die Messung des Stromes i in *einer* Phase.

4. Frequenzkorrektion. Es müßte eigentlich $\varphi/\omega i^2$ als Maß für die Leitfähigkeit gesetzt werden. Da aber im Verlauf mehrerer Wochen $\omega/2\,\pi$ nur zwischen 50,2 und 50,4 schwankte, wurde die Frequenzkorrektion vernachlässigt.

5. Direktionskraftkorrektion. Da die Aufhängung Bändchenform hat, tritt zu der elastischen Direktionskraft noch eine kleine Bifilarwirkung. Die Direktionskraft *wächst* etwas in der Belastung. Die Korrektion wurde empirisch bestimmt zu 0,12% pro Gramm. Die Korrektion muß nur angebracht werden, wenn verschieden schwere Probekörper verglichen werden, und zwar für die Gewichtsdifferenz. Sie hält sich also im allgemeinen unter 1%.

6. Wirbelstromrückwirkung. Diese ist, wie in der Theorie der Methode gezeigt wurde, von der Größenordnung $\pi^2 \varkappa^2 \omega^2 R^4$ ($\varkappa$ in elektromagnetischen CGS-Einheiten). Für $\omega = 50 \cdot 2\,\pi$, Kupfer ($\varkappa = 5{,}8 \cdot 10^{-4}$), $R = 0{,}2$ cm wird dieser Ausdruck $5 \cdot 10^{-4}$, für Quecksilber ($\varkappa \approx 10^{-5}$), $R = 0{,}4$ cm wird er sogar nur $2{,}5 \cdot 10^{-6}$. Die Wirbelstromrückwirkung ist also unter den experimentell eingehaltenen Verhältnissen völlig vernachlässigbar. Man sieht allerdings auch, daß man bei gut leitenden Stoffen mit dem Radius nicht sehr hoch gehen darf.

7. Korrektion für thermische Ausdehnung. Bei festen Versuchskörpern geht nach Gleichung (1) das Drehmoment mit der fünften Potenz der Lineardimension. Ist α der lineare Ausdehnungskoeffizient, so muß an den direkt errechneten φ/i^2-Werten eine relative Korrektion von $-5\,\alpha t$ angebracht werden. Bei Cu beträgt z. B. diese Korrektion bei 400° 1,5%.

Bei Flüssigkeiten ist erstens eine Korrektion für die Gefäßausdehnung von $-4\,\gamma t$ bzw. $-5\,\gamma t$, je nachdem Gefäßform c) oder d), Fig. 4, gewählt wird, anzubringen, wenn γ den linearen Ausdehnungskoeffizienten des Gefäßmaterials bedeutet. Bei den Versuchen bestand das Gefäß aus Supremaxglas mit $\gamma = 3{,}3 \cdot 10^{-6}$, so daß diese Korrektion bei 400° nur 0,5 bzw. 0,7% beträgt. Weiter ist eine Korrektion für die Änderung des Flüssigkeitsspiegels anzubringen. Am besten bestimmt man diese halb-

empirisch, indem man zunächst bei Zimmertemperatur das Gefäß für verschiedene Füllhöhen z. B. mit Hg eicht und daraus mit Hilfe des kubischen Ausdehnungskoeffizienten der Flüssigkeit (mit Berücksichtigung der Gefäßausdehnung) die Korrektion bestimmt. Ist bei der Form d), Fig. 4, der Einfluß der Füllhöhe so gering, daß er empirisch schlecht festgestellt werden kann, so kann eine rechnerische Abschätzung der Korrektion mit Hilfe von Gleichung (2) erfolgen. Die Füllhöhenkorrektion betrug bei einem Gefäß der Form c) von 8 mm lichter Weite bei Hg bei 400° 8%(!), bei einem Gefäß der Form d) von 8 mm lichter Weite im unteren Teil und 2 mm lichter Weite in der Steigröhre unter denselben Verhältnissen nur 0,3 %.

8. Korrektion für Mitrotieren. Diese Korrektion ist nur bei Flüssigkeiten anzubringen und bestimmt sich nach Gleichung (7). Da das Drehmoment infolge des Mitrotierens zu niedrig herauskommt, muß die Korrektion *addiert* werden. Bei $M_0 = 0{,}5$ cm Dyn, $V = 1$ cm^3, Quecksilber ($\eta = 0{,}016$) und $\omega = 2\pi \cdot 50$ wird die Korrektion 0,8%. Bei höheren Temperaturen ist bei Hg η niedriger, aber auch M_0 wegen der geringeren Leitfähigkeit, so daß sich die Korrektion mit der Temperatur nur wenig ändert.

Zur Berechnung der Korrektion muß η bekannt sein. Ist dies (z. B. bei hohen Temperaturen, geschmolzenen Metallen usw.) nicht der Fall, so läßt sich leicht mit der Apparatur selbst eine relative η-Bestimmung durchführen. η ist nämlich maßgebend für die *Dämpfung* des schwingenden Systems und kann mittels einer Bestimmung des logarithmischen Dekrements λ erhalten werden. Die Methode ist schon mehrfach angewandt worden und ausführlich geschildert von O. E. Mayer[1]), wo sie sogar als absolute Methode ausgebildet ist. Wenn auch die Berechnung dort für eine im Vergleich zum Radius flache zylindrische Scheibe spezialisiert ist, kann man aus der Ableitung leicht sehen, daß für andere zylindrische Gefäße bei gegebenen Abmessungen und der Füllhöhe h näherungsweise:

$$\eta \sim \frac{1}{\varrho\tau}\frac{\lambda^2}{(\pi-\lambda)^3}\cdot\frac{1}{h^2} \tag{8}$$

sein muß, wo ϱ die Flüssigkeitsdichte, τ die Schwingungsdauer und λ das logarithmische Dekrement bedeutet. Bei gegebener Direktionskraft und geometrisch kongruenten Flüssigkeitsmengen ist außerdem noch $\tau \sim \sqrt{\varrho}$.

[1]) O. E. Mayer, Wied. Ann. **43**, 1, 1891.

$\varrho \sim \tau^2$, $h = \text{const}$, so daß für eine relative η-Messung in diesem Falle einfach

$$\eta \sim \frac{\lambda^2}{\tau^3 (\pi - \lambda)^3} \tag{9}$$

wird, während z. B. bei ein und derselben Flüssigkeitsmenge in einem Gefäß der Form c) bei verschiedenen Temperaturen ($\tau = \text{const}$, $h \sim 1/\varrho$)

$$\eta \sim \frac{\varrho \lambda^3}{(\pi - \lambda)^3} \tag{10}$$

zu setzen ist.

Die relativen Reibungskoeffizienten wurden bei Hg nach dieser Methode bis 330° bestimmt und ergaben befriedigende Übereinstimmung mit den Werten von S. Koch[1]). Für die Feststellung der Rotationskorrektion im Drehmoment jedenfalls ist die Genauigkeit einer solchen provisorischen η-Bestimmung bei weitem ausreichend.

Genauigkeitsabschätzung. Die Ablesung von φ geschieht auf $^1/_2$ mm, also etwa auf 0,5%, die von i am Amperemeter auf 0,01 Amp., bei 5 Amp. also auf 0,2%. Den einzelnen (φ/i^2)-Werten wird man also einen mittleren Fehler von $\sqrt{0{,}5^2 + 0{,}4^2} = 0{,}6^5\%$ zuschreiben können, der durch Vornahme von zwei bis vier Messungen für jede Einstellung (wie es schon zur Kontrolle der Ablesung stets gemacht wurde) für das Mittel auf 0,3 bis 0,5% herabgedrückt werden kann.

Die Korrektionen liegen meist in der Größenordnung von 1%. Will man einige von ihnen in ihrem Betrag selbst um 10% unsicher annehmen, so liefert das für den eigentlichen Meßwert höchstens noch eine weitere Unsicherheit von 0,1 bis 0,2%. Da sich weiterhin jede relative Leitfähigkeit als Verhältnis zweier direkter Meßwerte errechnet, multipliziert sich der Fehler noch mit $\sqrt{2}$, so daß man endgültig für die ermittelten relativen Leitfähigkeiten auf einen *mittleren Fehler von 0,5 bis 1%* kommt.

Tatsächlich ergaben die ausgeführten Probemessungen ein noch etwas günstigeres Resultat. Es traten nur *mittlere Fehler von 0,3 bis 0,5%* auf. Kein einziger Kurvenpunkt erreichte einen Fehler von 1%!

V. Ausgeführte Probemessungen.

Es wurden vor allem zwei Probemeßreihen zur Prüfung der Methode ausgeführt: die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von Cu bis 400° C und die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von Hg bis nahezu 400° C. Letztere ist hierbei wahrscheinlich zum ersten Male über den nor-

[1]) S. Koch, Wied. Ann. **14**, 1, 1881.

malen Siedepunkt des Quecksilbers (357° C) hinaus gemessen worden. Die Untersuchungen hierüber sind noch nicht abgeschlossen; die Messungen sollen noch zu wesentlich höheren Temperaturen ausgedehnt werden, worüber bei Gelegenheit wieder berichtet wird.

1. Die Leitfähigkeit von Cu *bis 400° C.* Verwendet wurde reines Elektrolytkupfer als Zylinderchen von 4,5 mm Durchmesser und 6,3 mm Höhe, aufgehängt an einem dünnen Konstantandraht.

Es wurden nicht die relativen Leitfähigkeitswerte, sondern die dazu reziproken relativen Werte des spezifischen Widerstandes ausgerechnet, die mit i^2/φ gehen. Als einzige Korrektion kommt (außer der selbstverständlichen Bogen- und Stromkorrektion) die Korrektion wegen Wärmeausdehnung in Frage. Der Ausdruck $A = i^2/\varphi_{\text{korr}}\ (1 + 5\,\alpha t)$ liefert also sofort den relativen spezifischen Widerstand. Für jeden Kurvenpunkt wurden zwei, in wenigen Fällen drei bis vier (i^2/φ)-Werte festgestellt, aus denen das Mittel genommen wurde. Tabelle 1 gibt die Meßreihe ziemlich vollständig wieder.

Die Tabelle läßt gut erkennen, wie eng meist die einzelnen (i^2/φ)-Werte, die zur selben Temperatur gehören, beieinander liegen, auch bei beträchtlichen Änderungen von i. Die empirischen relativen spezifischen Widerstände $(1 + 5\,\alpha t)\ \overline{(i^2/\varphi)}$ lassen sich sehr gut durch die *Gerade*:

$$A = 0{,}1420 + 0{,}000598\,t$$

darstellen. Die A-Werte nach dieser Formel sind in Tabelle 1 mit aufgenommen und die Abweichung der empirischen Werte von der Formel in Prozenten dargestellt. Alle Abweichungen liegen *unter* 1%. Die mittlere Abweichung beträgt 0,4%.

Aus der Formel ergibt sich der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes von Cu als:

$$\frac{\Delta R}{R_0\,\Delta t} = \frac{0{,}000598}{0{,}1420} = 0{,}00421.$$

Dieser Wert ist etwa 1% niedriger als die in der Literatur meist vertretenen, doch liegt er noch in der vorhandenen Schwankungsgrenze. Bei der außerordentlichen Beeinflußbarkeit des Temperaturkoeffizienten durch kleinste Verunreinigungen wäre auch an eine nicht völlige Reinheit des benutzten Kupfers zu denken.

Befriedigend ist auch die Reproduzierbarkeit, mit der sich einen Tag später nach völliger Abkühlung (letzte Zeile der Tabelle 1) der ursprüngliche Meßwert wieder einstellte.

Tabelle 1.

t^0 C	i (Amp.)	φ_{korr} (mm)	$\frac{i^2}{\varphi}$	$\left(\frac{\overline{i^2}}{\varphi}\right)$	$(1+5\alpha t)\left(\frac{\overline{i^2}}{\varphi}\right)$	A_{Formel}	Δ %
21	4,48	129,8	0,154⁵	0,154⁵	0,154⁸	0,154⁵	+ 0,2
	4,44	127,8	0,154⁵				
71,⁵	4,63	116,8	0,183⁵	0,183⁸	0,184¹	0,184⁷	— 0,3
	4,56	112,8	0,184				
120	4,68	102,⁵	0,213	0,212⁰	0,214²	0,213⁸	+ 0,2
	4,63	101	0,211⁵				
	4,60	100	0,211⁵				
162	4,68	92,8	0,235⁵	0,235²	0,238⁴	0,238⁸	— 0,4
	4,62	90,8	0,235				
211,⁵	4,75	85,8	0,262⁵	0,262⁷	0,267⁴	0,268⁴	— 0,4
	4,69	83,²	0,264				
	4,63	81,8	0,261⁵				
260	4,68	75,8	0,288⁵	0,289²	0,295⁸	0,297³	— 0,5
	4,63	73,8	0,290				
313	4,67	67,8	0,322⁵	0,322⁸	0,331⁴	0,329⁰	+ 0,7
	4,62	66,²	0,323				
352,⁵	4,64	62,⁵	0,345	0,343⁰	0,353³	0,352⁷	+ 0,2
	4,58	61,⁵	0,341				
390	4,62	58,8	0,363⁵	0,363⁰	0,375⁰	0,375⁰	0,0
	4,58	57,8	0,362⁵				
427,⁵	4,58	54,8	0,383	0,383²	0,397¹	0,397⁵	— 0,1
	4,54	53,8	0,383⁵				
18	4,73	148,⁵	0,150⁵	0,151⁸	0,152⁰	0,152⁸	+ 0,5
	4,65	143	0,151				
	4,24	117,⁵	0,153				
	4,16	113,⁵	0,152⁵				

2. Die Leitfähigkeit von Hg *bis 400°.* Da die Versuche mit Hg noch im Gange sind und zu höheren Temperaturen ausgedehnt werden sollen, soll an dieser Stelle nur *vorläufig* über die Bewährung der Drehfeldmethode auch bei flüssigen Versuchsstoffen kurz berichtet werden.

Verwendet wurde etwa 1,1 cm³ reines Hg in einem geschlossenen Gefäß (N_2-Atmosphäre) aus Supremaxglas von der Form d), Fig. 4.

Bei jeder Temperatur erfolgten vier Messungen, die ähnlich gut miteinander übereinstimmten, wie in Tabelle 1. Die Mittelwerte $(\overline{\varphi/i^2})$ wurden auf Gefäßausdehnung und auf Änderung des Flüssigkeitsspiegels korrigiert. Bei 400° betrug die erste Korrektion 0,7%, die zweite 0,3%. Die Korrektion für Mitrotieren variiert im ganzen Meßbereich nur zwischen 0,7 und 0,9%. Da für die Relativwerte nur ihre *Änderung* in Betracht kommt, konnte

sie ganz vernachlässigt werden. Aus den korrigierten Werten $(\varphi/i^2)_{korr}$ wurde der Wert für $t = 0^0$ C extrapoliert. Der relative spezifische Widerstand σ_{rel} ($\sigma_0 = 1$) ergibt sich dann als

$$\sigma_{rel} = \frac{\left(\frac{\varphi}{i^2}\right)_0}{\left(\frac{\varphi}{i^2}\right)_t}.$$

Das Ergebnis zeigt Tabelle 2, in deren zwei vorletzten Spalten zum Vergleich die entsprechenden Werte nach den Formeln von Vicentini und Omodei[1]) und von Benoit[2]) angegeben sind, die bis 350 bzw. 360° C gemessen haben. Die Abweichungen halten sich durchweg im Bereich weniger Promille. Erst bei 328° tritt gegenüber der Formel von Vicentini und Omodei eine Steigerung von 1%, bei 388° gegenüber beiden Formeln (die hier bereits über die Messungen hinaus extrapoliert sind!) eine Steigerung um 2% auf, die außerhalb der Fehlergrenze der Methode liegt und auf eine wirklich *raschere* Steigerung des Widerstandes bei dieser Temperatur hindeutet.

Tabelle 2.

t	$\left(\frac{\varphi}{i^2}\right)$	$\left(\frac{\varphi}{i^2}\right)_{korr}$	σ_{rel}	Vicentini und Omodei	Benoit	$\frac{1}{1-9{,}00\cdot10^{-4}t}$
0	—	6,73 (extrapoliert)	1,000	1,000	1,000	1,000
25,5	6,585	6,58	1,023	1,0233	1,0232	1,023
109,	6,11	6,095	1,105	1,1073	1,1098	1,109
186,5	5,64	5,62	1,197	1,1979	1,2041	1,202
245	5,30	5,27	1,277	1,2757	1,2844	1,283
328	4,78	4,745	1,418	1,4030	1,4122	1,418
388,5	4,40	4,36	1,543	(1,511)	(1,515)	1,539
30	6,55	6,54	1,029	1,0275	1,0275	1,028

Die Messung bei 30° ist nach der Abkühlung aufgenommen und zeigt die Reproduzierbarkeit. In Fig. 5 ist der Verlauf des spezifischen Widerstandes des Quecksilbers graphisch dargestellt. Die Krümmung ist recht beträchtlich; die Kurve verläuft bei 400° schon $2^1/_2$mal so steil wie bei 0°.

---

[1]) G. Vicentini u. D. Omodei, Atti Torino **25**, 30, 1889. $\sigma_{rel} = 1 + 0{,}8989 \cdot 10^{-3} t + 0{,}6695 \cdot 10^{-6} t^2 + 1{,}018 \cdot 10^{-9} t^3$.

[2]) J. R. Benoit, C. R. **76**, 342, 1873. $\sigma_{rel} = 1 + 0{,}882 \cdot 10^{-3} t + 1{,}14 \cdot 10^{-6} t^2$.

Es sei hier schon auf einen besonders eigenartigen Umstand aufmerksam gemacht. Zeichnet man nämlich die reziproke Kurve, d. h. die *Leitfähigkeit* in Abhängigkeit der Temperatur, so erhält man mit großer Annäherung eine *Gerade*, die am besten durch

$$\frac{\varkappa_t}{\varkappa_0} = 1 - 9{,}00 \cdot 10^{-4}\, t$$

dargestellt wird. Die entsprechenden Werte des relativen Widerstandes:

$$\sigma_{\text{rel}} = \frac{\sigma_t}{\sigma_0} = \frac{1}{1 - 9{,}00 \cdot 10^{-4}\, t} \tag{11}$$

sind in der letzten Spalte der Tabelle 2 eingetragen und stimmen tatsächlich besonders bei hohen Temperaturen recht gut mit meinen Messungen,

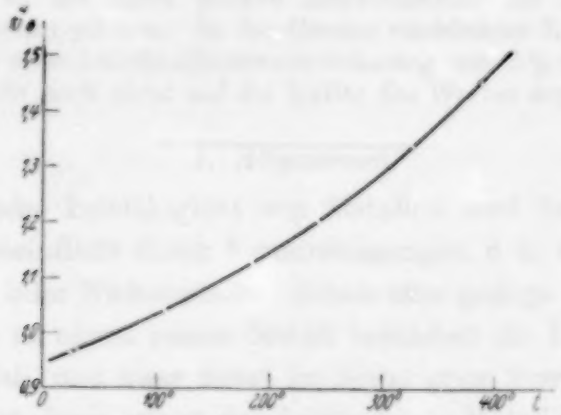


Fig. 5. Spezifischer Widerstand von Quecksilber bis 400° C.

während sie bei niederen Temperaturen die dort genaueren Werte anderer Autoren noch besser annähern. So wird z. B. auch der sehr genaue Wert von Jaeger und v. Steinwehr[1])

$$\frac{\sigma_{100}}{\sigma_0} = 1{,}098\,85$$

durch die Formel (11) als 1,098 90 sehr gut wiedergegeben. Es scheint so, als ob die *einkonstantige* Formel (8) [während sonst immer Formeln der Form $(1 + \alpha\, t + \beta\, t^2 + \cdots)$ gegeben wurden] den relativen Widerstandsverlauf des Hg in einem weiten Temperaturgebiet recht gut darstellt.

Eine interessante Konsequenz der Gleichung (8) wäre, daß schon bei etwa 1100° C die Leitfähigkeit des Quecksilbers verschwinden würde, wenn die Gültigkeit der Gleichung nicht vorher versagt. Genaueres darüber können erst Messungen bei höherer Temperatur ergeben.

[1]) W. Jaeger u. H. v. Steinwehr, Ann. d. Phys. **45**, 1089, 1914.

Die Ausdehnung der Messungen zu höheren Temperaturen, die wegen der großen auftretenden Drucke erhebliche Schwierigkeiten hat, soll, auch abgesehen von einer Kontrolle der Formel (8), im Hinblick auf die Gestaltung des elektrischen Widerstandes bei möglichst weitgehendem Vorstoß gegen den *kritischen Punkt* (bei Hg schätzungsweise 1500° C) erfolgen.

3. Eine weitere Anwendung der Drehfeldmethode, sogar diejenige, der sie ihre Entstehung und Ausbildung verdankt, ergab sich bei der Widerstandsmessung flüssiger Gemische aus *Wismut* und *Wismutchlorid*, die in der nachfolgenden Arbeit dargestellt ist.

Stuttgart, Physikalisches Institut der Techn. Hochschule, Okt. 1931.

Die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit von geschmolzenem Wismut bei der Lösung von Wismutchlorid.

Von **Werner Braunbek** in Stuttgart.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 29. Oktober 1931.)

Es wird die elektrische Leitfähigkeit von Lösungen von BiCl in geschmolzenem Bi, nachdem eine Reihe von Methoden sich als unbrauchbar erwiesen haben, nach einer elektrodenlosen Drehfeldmethode gemessen. Die Verminderung der Leitfähigkeit durch den Cl-Gehalt ist überraschend gering, nämlich nur von der Größenordnung, in der auch gelöste Fremdmetalle die Leitfähigkeit eines Metalls herabzusetzen pflegen. In der Grenze verdünnter Lösungen verursacht 1 At.-% Cl etwa eine Leitfähigkeitsverminderung um 3%; bei $7^1/_2$ At.-% Cl ist die Leitfähigkeit noch nicht auf die Hälfte des Wertes des reinen Bi gefallen.

I. Allgemeines.

Die elektrische Leitfähigkeit von Metallen wird bekanntlich in sehr starkem Maße beeinflußt durch Verunreinigungen, d. h. durch Beimengung anderer Metalle oder Nichtmetalle. Schon eine geringe Beimengung eines anderen Metalls zu einem reinen Metall verändert die Leitfähigkeit dieses letzteren merklich, und zwar meist im Sinne einer *Verringerung* der Leitfähigkeit[1]), selbst dann, wenn das beigemengte Metall selbst eine höhere Leitfähigkeit besitzt. So *verringert* sich, um ein besonders krasses Beispiel zu nennen, die Leitfähigkeit von Nickel durch Beimengung von 10 At.-% des fast achtmal besser leitenden Kupfer auf nahezu die Hälfte.

Bei der Untersuchung *fester*, durch Fremdatome verunreinigte Metalle zeigt es sich, daß die Art der Lösung, ob homogen (Mischkristall) oder heterogen (Kristallit-Konglomerat; Eutektikum), eine wesentliche Rolle spielt. Man könnte vermuten, daß der Einfluß dieses Unterschiedes wegfällt, wenn man *geschmolzene* Metalle bzw. Legierungen untersucht. Derartige Messungen sind in systematischer Weise an zahlreichen flüssigen Metallösungen vor allem von Bornemann[2]) und seinen Mitarbeitern ausgeführt worden, mit dem Ergebnis, daß auch hier zwei Gruppen von Metall-

[1]) Nämlich mit ganz wenigen Ausnahmen immer dann, wenn das beigemischte Metall mit dem lösenden Metall Mischkristalle bildet, wenn es sich also um eine *homogene* Lösung handelt.

[2]) K. Bornemann u. P. Müller, Metallurgie **7**, 396, 1910; K. Bornemann u. G. v. Rauschenplat, ebenda **9**, 473, 1912; K. Bornemann u. K. Wagenmann, Ferrum **11**, 276, 1914.

paaren[1]) zu unterscheiden sind. Die eine Gruppe (Beispiel Sn—Pb) liefert auch im *flüssigen* Zustand den Leitfähigkeitstyp der *heterogenen* festen Lösungen, d. h. nahezu linearen Verlauf mit der Konzentration zwischen den beiden Komponenten; die andere Gruppe (Beispiel Na—K; Ni—Cu und viele andere) den Leitfähigkeitstyp der *homogenen* festen Lösungen, der, wie anfänglich charakterisiert, eine scharfe Leitfähigkeits*abnahme* von *beiden* Komponenten her bei Beimischung der je anderen Komponente zeigt. Um ein Bild von der Größenordnung der Leitfähigkeitserniedrigung zu geben, sind in Tabelle 1 die *relativen* Leitfähigkeitserniedrigungen $\frac{\Delta \varkappa}{\varkappa}$ in Prozenten für je 1 At.-% Beimengung für einige Lösungen angegeben:

Tabelle 1.

Lösung	Relative Leitfähigkeitserniedrigung in % für 1 At.-% Beimengung
Cu in Pb (1000° C)	sehr klein
K „ Pb (400° C)	0,7
Ag „ Cu (1400° C)	1
Cu „ Ni (1500° C)	1
Cu „ Al (1000° C)	1,5
Zn „ Cu (1300° C)	3
K „ Na (200° C)	6
Sn „ Cu (1400° C)	16
Pb „ Cu (1400° C)	22
Sb „ Cu (1500° C)	30
Sb „ Na (200° C)	60

Es ist nun für die Frage der elektrischen Leitfähigkeit der Legierungen von besonderem Interesse, ob die Auflösung *nichtmetallischer* Verunreinigungen in geschmolzenen Metallen Leitfähigkeitsverminderungen einer ähnlichen Größe verursacht, oder ob dabei Leitfähigkeitsverminderungen ganz anderer Größenordnung entstehen, etwa in dem Sinne, daß die metallische Leitfähigkeit des Grundmetalls auf einen kleinen Bruchteil ihres ursprünglichen Wertes sinkt.

Die Untersuchung dieser Frage begegnet der Schwierigkeit, daß nichtmetallische Stoffe im allgemeinen keine nennenswerte Löslichkeit in geschmolzenen Metallen haben. Eine Ausnahme machen eigentlich nur gewisse Oxyde und Sulfide, die von manchen Metallen bei zugänglichen Temperaturen bis zu mehreren Atomprozenten gelöst werden. Ein bekanntes Beispiel ist die Löslichkeit von Cu_2O in geschmolzenem Cu.

[1]) Auf die weitere Komplikation durch Metall*verbindungen* soll hier nicht eingegangen werden.

Ferner gehört hierher noch der Kohlenstoff, der von verschiedenen Metallen, besonders bekanntlich von Fe, bis zu einigen Atomprozenten gelöst wird.

Solche Systeme homogener Lösungen *nichtmetallischer* Stoffe in geschmolzenen Metallen sind nun ebenfalls einige von Bornemann[1]) untersucht, mit folgenden Ergebnissen:

Tabelle 2.

Lösungen	Untersucht bis	Relative Leitfähigkeitsverminderung in % für 1 At.-% Beimengung
O in Cu (1400° C) (als Cu^2O)	0,66 At.-% O	$\approx$ 6
S in Cu (1400° C) (als Cu^2S)	4,5 At.-% S	$\approx$ 30
C in Fe (1600° C)	3,8 At.-% C	$\approx$ 12

Die Leitfähigkeitsverminderungen sind also größenordnungsmäßig nicht verschieden von denen, die auch bei gelösten *Metallen* auftreten. Nun sind aber die untersuchten gelösten Nichtmetalle, sowohl Kohlenstoff (als Graphit) wie auch die in Frage kommenden Oxyde und Sulfide, im reinen Zustand selbst *Elektronenleiter*, so daß dieses Ergebnis nicht allzu überraschend ist. Diese gelösten „Nichtmetalle" verhalten sich eben schon halb wie Metalle und geben daher bei ihrer Auflösung in solchen keine größenordnungsmäßig stärkere Leitfähigkeitsverminderung, als sie auch bei der Lösung von Metallen eintreten kann.

Es wäre sehr erwünscht, wenn man die Lösung eines *wirklichen Nichtmetalls*, das auch in reinem Zustand *kein Elektronenleiter* ist, in einem geschmolzenen Metall untersuchen könnte. Dafür gibt es *einen* ganz vereinzelt dastehenden Fall, nämlich die Löslichkeit von *Wismutchlorid*, $BiCl_3$, in geschmolzenem *Wismut*[2]). Das Schmelzdiagramm dieser eigenartigen Lösung ist von Eggink[3]) aufgenommen worden, der fand, daß das Chlor im flüssigen Wismut in Form der Verbindung BiCl gelöst ist. Beim Schmelzpunkt dieser Verbindung ‚320°, vermag das flüssige Wismut bereits 12 At.-% Chlor auf diese Weise homogen zu lösen. Bei höherem Cl-Gehalt bilden sich zwei flüssige Schichten aus, von denen die untere BiCl-gesättigtes Bi, die obere BiCl-gesättigtes $BiCl_3$ darstellt.

---

[1]) K. Bornemann u. K. Wagenmann, l. c.

[2]) Auch $BiBr_3$ ist löslich; ebenso die entsprechenden Antimonsalze in geschmolzenem Antimon.

[3]) B. G. Eggink, ZS. f. phys. Chem. **64**, 449, 1908.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist nun die Messung der Leitfähigkeit homogener Lösungen von BiCl in geschmolzenem Bi in Abhängigkeit von der Konzentration, vor allem die Feststellung, ob man bei diesen Lösungen zu sehr geringen Leitfähigkeiten kommen kann, ob also der metallische Charakter, der beim Wismut sowieso nur verhältnismäßig schwach ausgeprägt ist, durch Auflösung des BiCl mehr oder weniger verlorengeht.

Wie weit das im Wismut gelöste BiCl *dissoziiert* ist, ist in der Egginkschen Arbeit nicht untersucht und wohl auch schwer festzustellen. Für eine mindestens *teilweise* Dissoziation sprechen aber verschiedene Umstände, so vor allem beträchtliche Polarisationserscheinungen beim Stromdurchgang durch eine Lösung von BiCl in Bi. Wir sehen vom Dissoziationsgrad im folgenden ganz ab und charakterisieren eine bestimmte Lösung immer durch Angabe der gelösten Atomprozente Cl. Der wesentliche Vorzug bei der Untersuchung der *flüssigen* Phase ist (abgesehen davon, daß im vorliegenden Falle eine homogene feste Lösung gar nicht existiert), daß der Zustand der homogenen flüssigen Phase durch Zusammensetzung und Temperatur eindeutig definiert ist und — im Gegensatz zur festen Phase — die thermisch-mechanische Vorgeschichte völlig ohne Einfluß ist.

II. Die versuchten Methoden.

Die Feststellung der elektrischen Leitfähigkeit der homogenen Lösungen von BiCl in geschmolzenem Bi ist eine Aufgabe, die auf den ersten Blick sehr leicht zu lösen scheint. Ihrer Bewältigung stellen sich jedoch ganz unerwartet beträchtliche Schwierigkeiten entgegen, die erst nach mannigfachen Fehlschlägen, und auch da nicht völlig, überwunden werden konnten.

Die Schwierigkeiten liegen in der Natur der untersuchten Lösungen. Erstens darin, daß die Lösungen schon bei mäßigen Temperaturen (350 bis 450° C) einen beträchtlichen $BiCl_3$-Dampfdruck haben[1]) und daß deswegen besonders bei hohen Cl-Konzentrationen, $BiCl_3$ lebhaft herausverdampft, wodurch sich die Zusammensetzung der Lösung, eventuell rapide, ändert. Und zweitens darin, daß sich kaum ein Elektrodenmaterial finden läßt[2]), das den Lösungen gegenüber indifferent wäre. Denn die allermeisten Metalle, vor allem auch Ag, Au, Pt und die anderen Platinmetalle, legieren sich mit Wismut, und so ziemlich das einzige Metall, das dies nicht tut, Fe, reagiert mit dem Wismutchlorid unter Ausscheidung von Wismut und Bildung von Eisenchlorid. Weiter zeigen die Lösungen die unangenehme

[1]) Reines $BiCl_3$ siedet unter Atmosphärendruck schon bei 447° C.

[2]) Außer vielleicht Kohle, aber die Messung so *kleiner* Widerstände mit Kohlenelektroden ist auch eine unsaubere Sache.

Eigenschaft, daß sie zwar den *geringen* Widerstand eines Metalls haben, dessen genaue Messung schon durch kleine Störungen vereitelt werden kann, andererseits aber — wegen des BiCl-Gehalts — an den Elektroden zu Polarisationserscheinungen Anlaß geben wie ein Elektrolyt.

Die letztgenannten Schwierigkeiten ließen sich erst beseitigen durch Anwendung *elektrodenloser* Methoden für die Leitfähigkeitsmessung. Trotzdem soll hier zunächst der Vollständigkeit halber ein kurzer Überblick über alle versuchten Methoden vorangestellt werden, die fast sämtlich für das *reine geschmolzene Wismut* befriedigende Resultate gaben, aber schon bei geringem Chlorgehalt versagten.

Alle Methoden der Leitfähigkeitsmessung, die ich anwandte, sind *Relativmessungen* gegen Quecksilber von Zimmertemperatur als Normalsubstanz, im einzelnen nach folgenden Verfahren:

1. Messung mit vier Eisenelektroden (zwei Stromzuführungen und zwei Potentialsonden) in einer Thomsonbrücke mit *Gleichstrom*, in einem Widerstandsgefäß, dessen wirksamer Teil 5 cm lang war bei 2,5 mm² Querschnitt. Die Messung wurde bei Cl-Gehalt durch die starke *Polarisation* vereitelt, die eine beträchtliche Widerstandssteigerung mit wachsendem Cl-Gehalt vortäuschte.

2. Wie 1., aber in einem Widerstandsgefäß von 45 mm² Querschnitt, um bessere Durchmischung der Lösung zu ermöglichen. Die Messungen waren aber schon bei reinem Bi weniger genau als bei 1., wegen des sehr kleinen Gesamtwiderstandes (weniger als $^1/_{500}$ Ohm!), und der relative Einfluß der Polarisation entsprechend stärker, so daß bei Cl-Gehalt schon der Schwankungen wegen jede Ablesung unmöglich war.

3. Anordnung und Widerstandsgefäß wie bei 1., aber mit 50periodigem *Wechselstrom* und Telephon als Anzeigeinstrument betrieben. Diese Anordnung wurde mehrfach variiert, vor allem verschiedene Widerstandsgefäße von 0,5 bis 3 mm² Querschnitt verwendet. Die Methode erwies sich bei reinem, geschmolzenem Wismut als genügend genau; bei Cl-Gehalt wurde jedoch das Minimum im Telephon, offenbar wegen Elektrodenstörungen, Polarisation usw., immer schlechter, bis schließlich überhaupt keine Messung mehr möglich war. Die erhaltenen Meßwerte erwiesen sich auch als sehr schlecht reproduzierbar. Eine versuchsweise Verwendung von nur zwei Elektroden gab erst recht kein Resultat.

4. Erste *elektrodenlose* Methode; Transformator mit Ringgefäß. Es wurden zwei genau gleiche Transformatoren mit offenem, stehendem Eisenkern von 3,5 cm Durchmesser und 35 cm Höhe gebaut. Die Primärspulen enthielten je 368 Windungen eines 1 mm-Drahtes, die Sekundärspulen je

700 Windungen eines 0,3 mm-Drahtes. Bei 3 Amp. Primärstrom betrug die sekundäre EMK an jedem Transformator 45 Volt. Die Transformatoren wurden so geschaltet, daß beide Primärspulen in Reihe vom selben Strom durchflossen wurden. Die Sekundärspulen waren *gegeneinander* geschaltet, so daß sich ihre EMK aufhoben, und in diesen Kreis war ein Siemens & Halske-Elektrodynamometer (mit Hilfsstrom) von 10^{-4} Volt Empfindlichkeit gelegt. Die genaue gegenseitige Kompensation beider Transformatoren auf Nullstellung des Elektrodynamometers wurde durch eine Hilfswicklung erreicht.

Diese Anordnung bildet eine sogenannte *Induktionswaage*. Durch Überschieben eines geschlossenen Metallrings über den herausragenden Eisenkern des einen Transformators wird — durch die Rückwirkung des in ihm induzierten Stromes auf die Sekundärspule — das Gleichgewicht gestört und kann dadurch wieder hergestellt werden, daß über den anderen Transformator auch ein geschlossener Metallring gleicher Form und *gleichen Leitwertes* oder allgemeiner, gleichen induzierenden Einflusses geschoben wird. Auf diesem Prinzip beruht die Leitfähigkeitsmessung. Über den *einen* Eisenkern ist ein *Ringgefäß* aus Glas geschoben. Dessen Einfluß wird einmal, gefüllt mit *Quecksilber*, durch Überschieben empirisch geeichter Kupferringe über den anderen Eisenkern kompensiert, das andere Mal gefüllt mit dem *geschmolzenen Versuchsmetall*. Für den letzteren Zweck war das Ringgefäß mit einer Heizwicklung und Asbestisolation versehen und besaß zwei Einfüllstutzen zum Einbringen des Materials. Die Kompensation wurde teilweise auch mit einer Art komplexen Wechselstromkompensators ausgeführt, wobei die Ablesung an einem Schleifdraht erfolgte.

Die Methode läßt sich auf eine Genauigkeit von wenigen Promille bringen. Sie bewährte sich gut für *reines* geschmolzenes Wismut. Bei den Cl-haltigen Lösungen wurde aber die komplizierte Form des Ringgefäßes zum Verhängnis. Die Temperatur konnte an den T-förmigen Einmündungsstellen der Füllstutzen nicht genügend gleichförmig gemacht werden, so daß die Füllstutzen verschlackten und sich verstopften. Auch war eine ordentliche Durchmischung der Lösung unmöglich, so daß auch diese Methode wieder verlassen wurde.

5. Zweite *elektrodenlose* Methode; *Drehfeldmethode*. Das zu untersuchende geschmolzene Metall wurde in einer Menge von 1 bis 1,5 cm^3 in einem kleinen Glasgefäß an einem Torsionsbändchen in ein *elektrisches Drehfeld* gehängt. Infolge der im Metall induzierten Wirbelströme erfährt das Gefäß mit dem Metall ein Drehmoment, das durch den Winkelausschlag des Systems gemessen wird und das unter sonst gleichen Umständen

(gleiches Drehfeld, gleiches Metallvolumen im gleichen Gefäß usw.) der Leitfähigkeit des Metalls direkt proportional ist. Die Methode ist an anderer Stelle ausführlich beschrieben[1]); sie vereinigte alle im vorliegenden Falle gestellten Anforderungen: Elektrodenlosigkeit und einfache Gefäßform, die eine gute Durchmischung der Lösung sowie Homogenität der Temperatur über die ganze Lösung zu erreichen gestattete. Nach ihr wurden die endgültigen Ergebnisse erhalten. Vor deren Darstellung soll aber hier noch in Tabelle 3 eine Zusammenstellung der nach den verschiedenen Methoden für das *reine geschmolzene Wismut* erhaltenen Leitfähigkeitswerte folgen:

Tabelle 3.

Methode	t^0 C	$\varkappa_{Bi} \cdot 10^{-4}$	Nach Northrup
1. Gleichstrom, enges Rohr	465	0,69	$0{,}72^5$
2. Gleichstrom, weites Rohr	412	0,77	0,74
3. Wechselstrom, verschiedene Messungen mit verschiedenen Widerstandsgefäßen	420	0,71	0,74
	415	$0{,}74^5$	0,74
	415	0,76	0,74
	415	0,75	0,74
	415	0,74	0,74
4. Transformator mit Ringgefäß	398	$0{,}74^9$	$0{,}74^5$
5. Drehfeldmethode	353	$0{,}76^6$	$0{,}75^9$
	350	$0{,}75^9$	$0{,}76^0$
	350	$0{,}76^6$	$0{,}76^9$

Nach den Messungen von Northrup[2]) sollte die Leitfähigkeit von reinem, geschmolzenem Wismut den in der letzten Spalte angegebenen Wert haben. Es ist zu erkennen, daß die Gleichstrommethoden die schlechteste Annäherung (5% Abweichung) haben, die Wechselstrommessungen mit Elektroden wesentlich besser stimmen, und die elektrodenlosen Methoden die beste Übereinstimmung (rund 0,5 % Abweichung) zeigen.

III. Ausführung und Ergebnisse der Drehfeldmethode.

1. Elektrischer Teil. Wegen der Einzelheiten der Drehfeldmethode muß auf die früher zitierte eingehende Beschreibung derselben hingewiesen werden. Hier soll die Einrichtung nur soweit geschildert werden, als für die Besonderheit dieser speziellen Anwendung notwendig ist.

Das Drehfeld (Größenordnung 100 Gauß) ist geliefert von einer Spule, die von 50periodigem Drehstrom des städtischen Netzes durchflossen wird. Die Stromstärke i (etwa 4 bis 5 Amp.; in allen drei Phasen auf Gleichheit abgeglichen) wird mit einem Präzisions-Wechselstromamperemeter gemessen.

[1]) W. Braunbek, ZS. f. Phys. **73**, 312, 1931.
[2]) E. F. Northrup u. V. A. Suydam, Journ. Frankl. Inst. **175**, 153, 1913.

Macht das an einem Torsionsgehänge (Direktionskraft 4,4 cm Dyn) befestigte Versuchsgefäß einen Ausschlag φ, der mit Spiegel und Skale abgelesen wird, so ist bei gleichem Gefäß und gleicher Füllhöhe φ/i^2 ein relatives Maß der Leitfähigkeit des Gefäßinhalts.

Das Versuchsgefäß hängt außerdem im Innern eines elektrischen Ofens, in einem Raum konstanter Temperatur, die mit einem Silber-Konstantan-Thermoelement gemessen wird. Es ist durch eine kleine Klauenkupplung vom Torsionsgehänge abhängbar. Das letztere kann samt Gehäuse entfernt werden, wodurch das Versuchsgefäß (zum Umrühren, Messen der Füllhöhe usw.) von oben zugänglich wird, ohne aus dem Ofen entfernt werden zu müssen.

Für sämtliche Messungen wurde *dasselbe* Versuchsgefäß aus Supremaxglas benutzt, das nach jeder Messung mit konzentrierter HNO_3 gereinigt wurde. Es genügte daher eine *einzige* Eichungsreihe mit Quecksilber für die verschiedenen Füllhöhen. Als Gefäß wurde ein zylindrisches, oben offenes Röhrchen von 8 mm Innendurchmesser und 4 cm Höhe gewählt. Das offene, überall gleichweite Gefäß hat zwar gegenüber einem oben in eine enge Röhre auslaufenden Gefäß den Nachteil, daß die Unbestimmtheit der Meniskusform sowohl in die Füllhöhenmessung wie in die Vergleichbarkeit der (φ/i^2)-Werte eine Ungenauigkeit trägt, die man, besonders bei Anwesenheit einer Oxydhaut oder einer Verschlackung an der Metalloberfläche, auf 1 bis 2% schätzen muß. Diese Ungenauigkeit mußte aber im vorliegenden Falle in Kauf genommen werden, da für die Materialnachfüllung und zum Umrühren eine weite obere Öffnung des Versuchsgefäßes unbedingt erforderlich war.

Die Eichung mit Quecksilber (bei Zimmertemperatur) geschah in der Weise, daß zunächst die (φ/i^2)-Werte für Hg in Abhängigkeit des *Gewichtes* der Quecksilberfüllung festgestellt wurden. Die Eichkurve verläuft in dem untersuchten Gebiet (8 bis 25 g Hg) fast linear, mit mittleren Fehlern der Meßpunkte von etwa 0,5 %. Dann wurde durch eine besondere Eichung außerhalb des Drehfeld-Apparats die (streng lineare) Beziehung zwischen Füll*gewicht* und Füll*höhe* festgestellt, wobei die Füllhöhe mit dem Kathetometer gemessen wurde. Aus beiden Eichungen zusammen wurde der Zusammenhang (φ/i^2)-Füllhöhe erhalten; dieses indirekte Verfahren ist wegen der streng linearen Beziehung Füllgewicht—Füllhöhe und wegen der größeren Genauigkeit der Wägung, einer direkten Eichung ohne den Umweg über das Füllgewicht vorzuziehen.

Bei den Bi—BiCl-Lösungen mußte die Füllhöhe *im Ofen* bestimmt werden; eine Kathetometerablesung kam also nicht in Frage. Eine von

oben herabgeschraubte Mikrometerschraube mit elektrischem Kontakt erwies sich bei Cl-Gehalt als unbrauchbar, da der Kontakt sich mit $BiCl_3$ beschlug und unzuverlässig arbeitete. Besser ging die ganz primitive Methode, die Füllhöhe durch Eintauchen dünner Glasstäbchen zu messen. Der Flüssigkeitsspiegel markierte sich an ihnen bei reinem Wismut durch angeklebte Oxydhäutchen, bei Cl-Gehalt noch schärfer dadurch, daß der nichteingetauchte Teil einen weißen Beschlag von $BiCl_3$ zeigte, der bei kurzem Eintauchen eine sehr scharfe Grenze aufwies. Die Länge des eingetauchten Teiles wurde nachträglich mit dem Kathetometer bestimmt. Auf diese Weise ließ sich die Füllhöhe auf 0,1 bis 0,2 mm, also mit mindestens 1% Genauigkeit ermitteln.

Besondere Korrektionen wurden folgende angebracht: Die Korrektion auf Gefäßausdehnung beträgt bei dem geringen Ausdehnungskoeffizienten des Supremaxglases bei 350° nur 0,4%, die von den direkt erhaltenen (φ/i^2)-Werten der Lösung *abzuziehen* sind. Die Korrektion für Mitrotieren der Flüssigkeit im Gefäß beträgt beim Hg 0,5 bis 0,6%, beim geschmolzenen Bi etwa 0,4%. Durch Messung des logarithmischen Dekrements wurde festgestellt, daß durch den Cl-Gehalt die innere Reibung des geschmolzenen Bi nur wenig verändert (und zwar verringert) wird. Es konnte daher auch für die Lösungen mit einer Korrektion von 0,4% gerechnet werden. Endlich wurde noch die vom Füllgewicht abhängige Korrektion der Direktionskraft der Aufhängung angebracht, die zwischen 1 und 1,5% liegt. Die beiden letzteren Korrektionen sind zu addieren. Näheres über die Korrektionen, die bei der Drehfeldmethode notwendig sind, findet sich übrigens auch in der früher zitierten ausführlichen Darstellung der Methode.

Bedeutet $(\varphi/i^2)_{\text{Lösung}}$ den in der oben angegebenen Weise *korrigierten* (φ/i^2)-Wert, der für die Lösung bei einer bestimmten Füllhöhe h experimentell gefunden wurde (immer ein Mittel aus zwei bis vier Messungen), $(\varphi/i^2)_{\text{Hg}}$ den zur *selben Füllhöhe* aus der Eichkurve entnommenen, korrigierten Wert für Quecksilberfüllung, so errechnet sich die gesuchte Leitfähigkeit der Lösung als:

$$\varkappa_{\text{Lösung}} = \frac{(\varphi/i^2)_{\text{Lösung}}}{(\varphi/i^2)_{\text{Hg}}} \cdot \varkappa_{\text{Hg}}. \qquad (1)$$

Die Leitfähigkeit K_{Hg} des Quecksilbers ist bei der Eichtemperatur von 21° C $1{,}041 \cdot 10^4\ \text{cm}^{-1} \cdot \text{Ohm}^{-1}$.

2. Chemischer Teil. Zuerst versuchte ich, die Leitfähigkeit der Lösungen in Abhängigkeit von der Cl-Konzentration in *einem* Zuge zu bestimmen, indem in reines geschmolzenes Wismut der Reihe nach kleine,

abgewogene $BiCl_3$-Mengen eingebracht wurden[1]) und jeweils sofort (nach Einstellung der konstanten Temperatur) eine Messung des Drehfeldausschlags mit zugehöriger Füllhöhenmessung erfolgte. Eine solche Meßreihe von 0 bis 15 At.-% Cl (nach der *Einwage* von $BiCl_3$ berechnet) in etwa 10 Stufen erforderte 4 bis 5 Stunden. Es ergab sich eine Leitfähigkeits-Konzentrationskurve, die die eigenartige Eigenschaft hatte, bei hohen Cl-Konzentrationen wieder *anzusteigen*, was sehr unwahrscheinlich gewesen wäre. Außerdem nahm die Füllhöhe zuerst bei jedem Hineinbringen einer $BiCl_3$-Menge *zu*, bei höheren Konzentrationen jedoch wieder *ab*.

Beide Tatsachen zeigten, daß hier etwas nicht in Ordnung ist. Es wurde eine *Analyse* der Lösung vorgenommen, und diese zeigte, daß der *größte Teil des eingewogenen* Cl *aus der Lösung verschwunden war*. Dadurch war das Abfallen der Leitfähigkeitskurve vorgetäuscht und diese selbst völlig unbrauchbar. Nur für ganz kleine Cl-Konzentrationen ergab sie — wie sich später zeigte — den richtigen Verlauf.

Das Verschwinden des Cl aus der Lösung geschieht

1. durch Herausverdampfen von $BiCl_3$, das sich als weißer Niederschlag an allen in der Nähe befindlichen Gegenständen absetzt. Durch Hydrolyse mit der Luftfeuchtigkeit dürfte dabei auch freie HCl entstehen.

2. Durch Bildung einer ringförmigen Verschlackung am Rande der freien Flüssigkeitsoberfläche. Diese Schlacke erwies sich als sehr Cl-reich und lieferte, wie durch einen besonderen Versuch festgestellt wurde, keinen meßbaren Beitrag zum Drehmoment.

Das Verschwinden des Cl aus der Lösung ging sehr langsam vor sich bei sehr verdünnten Lösungen und beschleunigte sich mit zunehmendem Cl-Gehalt. Es machte für *jeden Kurvenpunkt eine nachträgliche Analyse* notwendig und zwang auch dann noch bei der Leitfähigkeitsmessung, besonders bei Cl-reichen Lösungen, zu sehr raschem Arbeiten, damit die bei der Analyse gefundene Zusammensetzung nicht zu sehr von der bei der Leitfähigkeitsmessung vorhandenen abwich.

Die Versuche wurden daher bei höheren Cl-Konzentrationen in folgender Weise durchgeführt:

1. Schmelzen des reinen Bi im Ofen der Versuchsapparatur und Einstellen einer konstanten Temperatur von 350° C (praktisch etwas mehr, weil durch das Einbringen des $BiCl_3$ eine Abkühlung erfolgt).

---

[1]) Da das $BiCl_3$ sehr hygroskopisch ist, wurde es vorher in geschlossenen Wägegläschen abgewogen, im Exsikkator aufbewahrt und dann möglichst rasch in das geschmolzene Bi geworfen. Gemischt wurde durch mechanisches Umrühren *und* durch die Einwirkung des *Drehfeldes* (Wirbelbildung).

2. Einbringen einer $BiCl_3$-Menge, die *mehr* als der gewünschten Cl-Konzentration entsprach (bei der höchsten Konzentration fast das Vierfache!) und Nachregulierung der Temperatur auf 350° C.

3. Füllhöhenmessung.

4. Zwei Drehfeldablesungen in 5 Minuten Abstand.

5. Rasch nochmalige Füllhöhenmessung; dann sofort:

6. Ausgießen der flüssigen Lösung in eine kalte Porzellanschale, wo sie sofort erstarrt und ihren Cl-Gehalt nicht mehr ändern kann. Die erstarrte Masse wird nachher analysiert.

Der ganze Vorgang von 2. bis 6. konnte auf etwa 15 Minuten zusammengedrängt werden; zwischen der zweiten Messung des Drehfeldausschlags und dem Ausgießen vergingen kaum 5 Minuten, so daß eine experimentell gefundene *Gleichheit* der beiden um 5 Minuten getrennten (φ/i^2)-Werte auch einige Sicherheit dafür gibt, daß beim Ausgießen noch *nahezu* dieselbe Zusammensetzung besteht wie bei der Leitfähigkeitsmessung.

Bei den hohen Konzentrationen nimmt auch die Füllhöhe rasch mit der Zeit *ab* (wohl vor allem durch Schlackenbildung). Es wurde deshalb die Füllhöhe immer vor und nach der Drehfeldmessung bestimmt und ein zeitlich interpolierter Mittelwert benutzt.

Zur Analyse wurde die erstarrte Masse in heißer, konzentrierter HNO_3 gelöst, die Lösung *etwas* verdünnt (jedoch nicht so stark, daß Hydrolyse der Bi-Salze einsetzte!) und der Cl-Gehalt durch Titrieren mit $AgNO_3$-Lösung ermittelt.

Da wegen der Inkonstanz der Zusammensetzung ein und dieselbe Bi—BiCl-Lösung nicht unter verschiedenen Temperaturen untersucht werden konnte (die jeweilige genaue Einstellung der neuen Temperatur kostete soviel Zeit, daß sich inzwischen der Cl-Gehalt wesentlich veränderte), wurde auf eine Bestimmung des Temperaturkoeffizienten der Lösungen verzichtet und alle Messungen bei der konstanten Temperatur von $350° \pm 2°$ C ausgeführt. Der Temperatureinfluß ist übrigens gering.

3. Ergebnisse. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Die Reihenfolge der dort aufgeführten Messungen ist nicht die zeitliche Aufeinanderfolge, sondern eine Anordnung nach steigendem Cl-Gehalt. In der ersten Spalte ist der *maßgebende* Cl-Gehalt (p At.-% Cl) nach *Analyse* angegeben, in der zweiten zum Vergleich der Soll-Gehalt nach der eingewogenen $BiCl_3$-Menge. Dann folgt die (mittlere) Füllhöhe h, die natürlich bei jedem Versuch verschieden war, und endlich in der 4. Spalte die nach Gleichung (1) aus den Drehfeldausschlägen errechnete Leitfähigkeit.

Ein Blick auf die erste und zweite Spalte zeigt, daß bei geringen Cl-Konzentrationen die durch Analyse gefundene Konzentration noch nicht sehr viel unter der eingewogenen liegt, daß aber das Verhältnis beider bis etwa 1 : 4 bei hohen Cl-Konzentrationen steigt. Bei der höchsten untersuchten Cl-Konzentration, 7,5 At.-% Cl, war auch die Leitfähigkeitsmessung schon ziemlich unsicher. Die Leitfähigkeit stieg in 5 Minuten von 0,41 auf 0,43, wohl hauptsächlich durch Herausverdampfen von $BiCl_3$; diese Unsicherheit machte es unmöglich, bei noch höheren Konzentrationen, etwa bis zur Sättigung, zu messen.

Fig. 1 zeigt (○-Punkte; ausgezogene Linie) die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Cl-Konzentration, wie sie aus Tabelle 4 entnommen ist. Die gestrichelte Linie gibt zum Vergleich die frühere Kurve, die ohne Analyse durch sukzessives Zuwägen von $BiCl_3$ erhalten war. Die gemeinsame Tangente im Anfangspunkt ($p = 0$) zeigt wieder, daß der Einfluß des Herausverdampfens in der Grenze sehr verdünnter Lösungen verschwindet. Die zwei Vollpunkte geben übrigens noch die einzigen mit der Transformator-Ringgefäß-Methode erhaltenen Werte bei 400° (daher etwas tiefer) an, die offensichtlich dieselbe Tangentenrichtung für verdünnte Lösungen liefern.

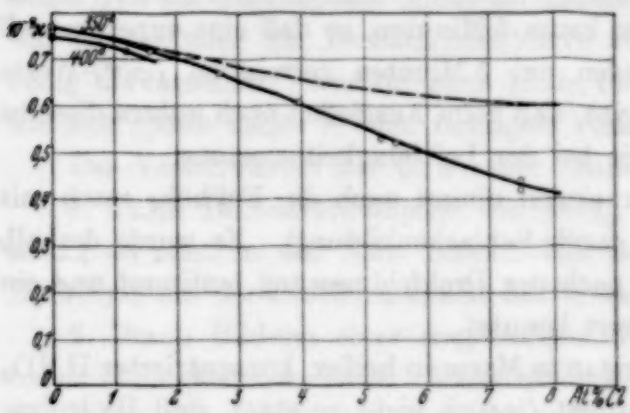


Fig. 1. Leitfähigkeit der Schmelze in Abhängigkeit vom Chlorgehalt.

Das wichtigste Ergebnis läßt sich folgendermaßen zusammenfassen: Die elektrische Leitfähigkeit flüssiger Lösungen von BiCl in Bi sinkt

Tabelle 4.

Cl-Gehalt p (in At.-%) nach Analyse	Cl-Gehalt nach Einwage	h (mm)	$10^{-4}\,x$
0	0	30,7	0,759
0	0	26,7	0,766
1,6[1]	1,82	27,3	0,72
2,7[0]	5,5	27,4	0,66[5]
4,0[0]	10,1	29,7	0,60[5]
5,3[1]	18,4	33,0	0,52[5]
5,5[3]	22	30,4	0,51[5]
7,5[3]	26	30,4	0,43 (0,41)

ziemlich gleichmäßig mit wachsendem Cl-Gehalt. Quantitativ ist der Einfluß des Cl-Gehalts auf die Leitfähigkeit *überraschend gering*. Selbst bei einem Cl-Gehalt von 7,5 At.-% ist die Leitfähigkeit *noch nicht auf die Hälfte* gefallen. Der metallische Charakter der Lösung bleibt also bis zu hohen Cl-Konzentrationen (vermutlich bis zur Sättigung) erhalten; die Vermutung, durch das Vorhandensein von Cl im Bi könnte vielleicht eine abnorme Leitfähigkeitsminderung eintreten, bestätigt sich *nicht*.

Aus der Tangente der Leitfähigkeits-Konzentrationskurve (Fig. 1) im Punkt $p = 0$ läßt sich noch die relative Leitfähigkeitsänderung pro Atomprozent Cl in der Grenze verdünnter Lösungen bestimmen. Sie ergibt sich zu

$$\frac{\Delta \varkappa}{p \varkappa_0} \approx 3\ \%.$$

Ein Vergleich mit Tabelle 1 zeigt, daß diese relative Leitfähigkeitsverminderung völlig in den Größenbereich fällt, der auch bei gelösten Metallen auftritt, daß sie sogar wesentlich geringer ist, als z. B. bei den Lösungen von Sn, Pb, Sb in Cu, und auch geringer als bei den bisher untersuchten Lösungen „nichtmetallischer" Stoffe, die in Tabelle 2 zusammengestellt sind. Man muß also schließen, daß die Anwesenheit der Cl-Ionen (oder BiCl-Moleküle?), die doch im Gegensatz zu Metallatomen sicher keine freien Elektronen abspalten, die Bewegung der Leitungselektronen größenordnungsmäßig nicht stärker stört, als die Anwesenheit einer entsprechenden Anzahl von Atomen eines anderen Metalls.

Stuttgart, Physikal. Institut d. Techn. Hochschule, Oktober 1931.

(Untersuchungen zur Molekularstrahlmethode aus dem Institut für physikalische Chemie der Hamburgischen Universität, Nr. 18.)

Monochromasierung der de Broglie-Wellen von Molekularstrahlen.

Von **I. Estermann, R. Frisch** und **O. Stern** in Hamburg[1]).

Mit 17 Abbildungen. (Eingegangen am 22. September 1931.)

Die de Broglie-Wellen wurden auf zwei Wegen monochromasiert: 1. Ein gewöhnlicher Molekularstrahl (mit Maxwellverteilung der Geschwindigkeiten) von Heliumatomen wurde an einer LiF-Spaltfläche gebeugt; aus dem Beugungsspektrum wurden Strahlen bestimmter Richtung, also Wellenlänge, ausgeblendet und die erfolgte Monochromasierung durch Beugung an einem zweiten Kristall nachgewiesen. 2. Ein gewöhnlicher Molekularstrahl wurde durch ein Zahnradsystem geschickt, das nur Atome eines bestimmten Geschwindigkeitsbereichs passieren ließ, und an einer LiF-Spaltfläche gebeugt. Die so gemessene Wellenlänge stimmte mit der aus der — grobmechanisch bestimmten — Geschwindigkeit berechneten ($\lambda = h/mv$) auf 1% überein.

Einleitung. In einer früheren Arbeit[2]) konnte gezeigt werden, daß ein Molekularstrahl von Heliumatomen oder Wasserstoffmolekülen von der Spaltfläche eines Lithiumfluoridkristalls wie von einem Kreuzgitter gebeugt wird. Bei diesen Versuchen enthielt der Strahl Moleküle aller Geschwindigkeiten entsprechend dem Maxwellschen Verteilungsgesetz; die daraus mit Hilfe der de Broglieschen Beziehung $\lambda = h/mv$ errechnete wahrscheinlichste Wellenlänge stimmte überein mit der Wellenlänge des Maximums der Beugungskurve, berechnet aus der Gitterkonstante des Lithiumfluorids.

Bei der Wichtigkeit der fundamentalen de Broglieschen Beziehung schien es wünschenswert, derartige Messungen auch mit „monochromatischen" Molekularstrahlen durchzuführen, d. h. mit Strahlen einheitlicher Geschwindigkeit bzw. Wellenlänge. Natürlich ist es nicht möglich, streng monochromatische Strahlen herzustellen, sondern es kann sich nur darum handeln, einen bestimmten Wellenlängen- bzw. Geschwindigkeitsbereich

---

[1]) Vorgetragen: Teil I auf der Tagung des Gauvereins Niedersachsen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Hannover am 15. Februar 1931 (Verhandl. d. D. Phys. Ges. **12**, 18, 1931), Teil II auf der Tagung in Göttingen am 12. Juli 1931 (Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 41, 1931). Ferner Teil I und II auf der Physikalischen Vortragswoche der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich vom 20. bis 24. Mai 1931 (Phys. ZS. **32**, 670, 1931.)

[2]) U. z. M. Nr. 15; I. Estermann u. O. Stern, ZS. f. Phys. **61**, 95, 1930.

auszugrenzen. Zur Monochromasierung von Molekularstrahlen bieten sich zunächst zwei Wege.

1. Man läßt einen gewöhnlichen Molekularstrahl (mit Maxwellverteilung) auf eine LiF-Spaltfläche fallen und blendet aus dem Beugungsspektrum einen Strahl bestimmter Richtung, also bestimmter Wellenlänge bzw. Geschwindigkeit aus.

2. Kann man rein mechanisch einen monochromatischen Strahl herstellen, indem man einen gewöhnlichen Molekularstrahl durch ein System von zwei rasch rotierenden Zahnrädern schickt (analog der Foucaultschen Lichtgeschwindigkeitsmessung), das nur Moleküle einer bestimmten Geschwindigkeit hindurchtreten läßt.

Wir haben nach beiden Methoden monochromatische Heliumstrahlen hergestellt und mit einem LiF-Gitter analysiert. Die zweite Methode geht insofern über die erste hinaus, als sie eine sehr unmittelbare Prüfung der de Broglieschen Beziehung ermöglicht: Einerseits wird die Geschwindigkeit v der Moleküle auf grobmechanische Weise festgelegt, andererseits ihre Wellenlänge λ durch Beugung an einem LiF-Gitter gemessen. Wir konnten so direkt die de Broglieschе Beziehung $\lambda = \frac{h}{mv}$ prüfen und verifizieren.

I. Monochromasierung durch Beugung.

Prinzip der Anordnung. Wollte man die Monochromasierung mit dem Kristall so vornehmen, daß man mit einem beweglichen Spalt aus dem vom Kristall ausgehenden Strahlenbüschel die verschiedenen Wellenlängen ausblendet, so müßte man auch den zweiten Kristall, auf den dieser Strahl fällt, und den Auffänger bewegen, und zwar in recht komplizierter Weise. Diese Schwierigkeit wird durch die folgende Anordnung umgangen, bei der nur die Kristalle gedreht werden, während alles andere fest bleibt.

Um das Prinzip dieser Anordnung klar zu machen, betrachten wir zunächst nur einen Kristall. Der Kristall sei so zum einfallenden Strahl orientiert, daß die Einfallsebene seine Oberfläche in einer Würfeldiagonale des Kristalls, d. h. in einer Hauptachse des Oberflächengitters gleichnamiger Ionen schneidet. Wir wählen diese als X-Achse, die dazu senkrechte als Y-Achse; die Winkel des einfallenden Strahles mit diesen beiden Achsen bezeichnen wir mit α_0 und β_0, die des austretenden Strahles als α und β. Bei dieser Orientierung ist also $\beta_0 = 90^0$, α_0 der Einfallswinkel in unserer früheren Bezeichnung (also das Komplement des Winkels

mit dem Einfallslot). Für den gebeugten Strahl gelten sodann die Gleichungen für die Beugung an einem Kreuzgitter, nämlich

$$\cos\alpha = \cos\alpha_0 + h_1\frac{\lambda}{d},\quad \cos\beta = \cos\beta_0 + h_2\frac{\lambda}{d}.$$

Wir betrachten die Spektren, für die $h_1 = 0$, also

$$\cos\alpha = \cos\alpha_0,\quad \alpha = \alpha_0$$

ist; sie liegen alle auf dem Kegel $\alpha = \alpha_0$ um die X-Achse.

Dies bleibt auch dann der Fall, wenn wir den Kristall um die X-Achse drehen, da α_0 und α hierbei nicht geändert werden. Wenn wir den Auffänger zunächst, d. h. für die Stellung $\beta_0 = 90^0$, so stellen, daß er den gespiegelten Strahl aufnimmt, also β auch gleich 90^0, und wir drehen dann den Kristall um die X-Achse, so bekommen wir nacheinander alle auf dem Kegel $\alpha = \alpha_0$ liegenden gebeugten Strahlen in den Auffänger. Denn wir ändern dabei β_0 und damit in gleicher Weise auch β für den in den Auffänger gelangenden Strahl, weil in jeder Lage des Kristalls $\beta + \beta_0 = 180^0$ ist. Die Wellenlänge, die bei einer bestimmten Drehung des Kristalls, also einem bestimmten Wert von β_0 in den Auffänger gelangt, ist für die erste Ordnung ($h_2 = \pm 1$) der Beziehung $\cos\beta = \cos\beta_0 \pm d/\lambda$ gemäß $\lambda = |2\,d\cos\beta_0|$. Bezeichnen wir mit φ den Winkel, um den man den Kristall aus der spiegelnden Lage gedreht hat, so ist $\cos\beta_0 = \sin\varphi\sin\alpha_0$, also $\lambda = 2\,d\,|\sin\varphi|\cdot\sin\alpha_0$. Bei den folgenden Versuchen war stets $\mathrm{tg}\,\alpha_0 = \frac{1}{3}$, d. h. $\sin\alpha_0 = \frac{1}{\sqrt{10}}$, ferner ist für Lithiumfluorid $d = 2{,}84_5\cdot 10^{-8}$ cm, also $\lambda = |\sin\varphi|\cdot 1{,}80_1\cdot 10^{-8}$ cm.

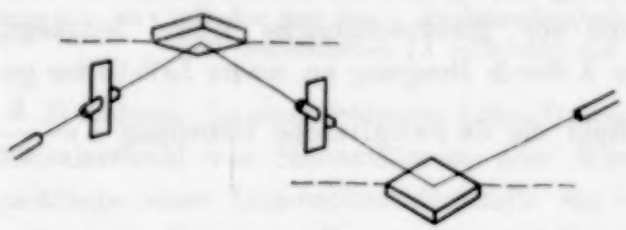


Fig. 1.

Wenn wir nun an Stelle des Auffängers einen festen Spalt anbringen, so gehen durch diesen bei Drehen des Kristalls, im folgenden als erster Kristall bezeichnet, nacheinander Strahlen von verschiedener Wellenlänge, aber fester Richtung. Den so erzeugten Strahl lassen wir auf einen zweiten Kristall fallen, der ebenfalls um seine X-Achse drehbar ist, und analysieren die von diesem gebeugten Strahlen in gleicher Weise mit einem festen Auffänger. Diese Anordnung ist in Fig. 1 schematisch dargestellt.

Ausführung. Die ganze Anordnung wurde auf einer Stahlschiene *Ss* ($5\times 27\times 162$ mm³) montiert (Fig. 2 und 3) und justiert, sodann in den

Messingkasten *Mk* eingesetzt ($55 \times 80 \times 290$ mm³ licht). Der Kasten wurde durch eine oben aufgekittete Glasplatte *Gp* verschlossen und an die Vakuumpumpen in der aus der Figur ersichtlichen Weise angeschlossen. Das Helium strömt aus dem „Ofenröhrchen" *Or* (1,3 mm Durchmesser, 10 mm lang) in den „Ofenraum", der durch die Wand *W* von dem „Strahlraum" getrennt wird.

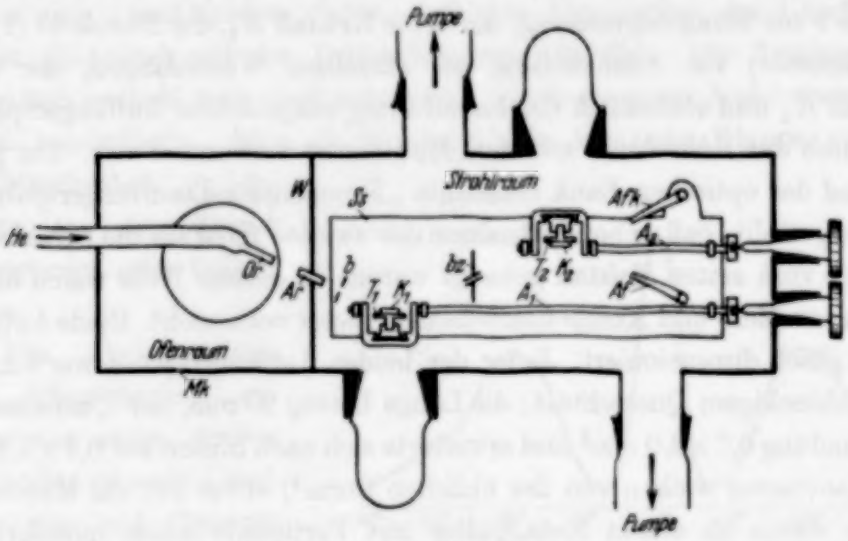


Fig. 2. Von oben gesehen.

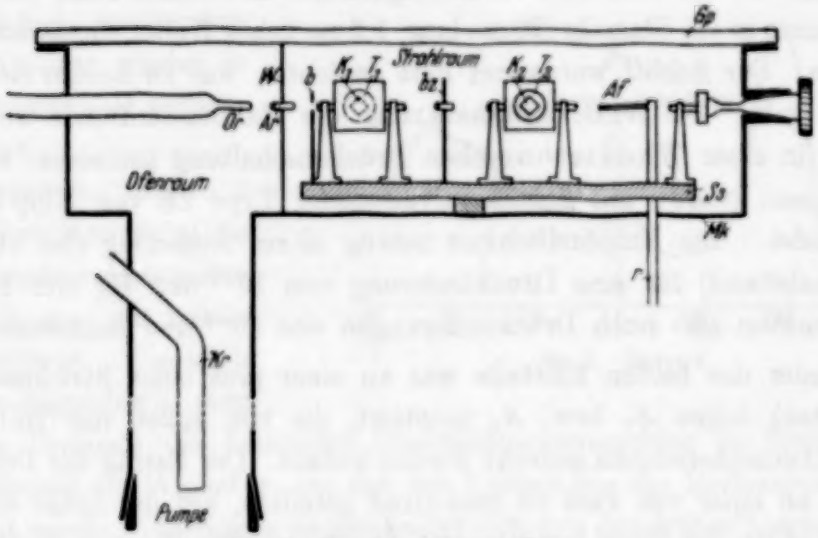


Fig. 3. Von der Seite gesehen.

In der Wand *W* befand sich in der Verlängerung des Ofenröhrchens und 15 mm von diesem entfernt das „Abbilderöhrchen" *Ar* (1,7 mm Durchmesser, 14 mm lang). Der Ofenraum wurde durch eine große Leyboldsche Stahlpumpe (15 Liter/sec Sauggeschwindigkeit) evakuiert, auf der er mit einem Rohr von etwa 5 cm Weite und 50 cm Länge aufgesetzt war. Das Konstantanrohr *Kr* dient zum Ausfrieren der Hg-Dämpfe mit flüssiger

Luft. Der Druck im Ofenraum bei den Versuchen betrug meistens etwa 10^{-3} mm. Der Strahlraum wurde durch zwei mittlere Leyboldpumpen (10 Liter/sec Sauggeschwindigkeit) über je eine Kühlfalle evakuiert; der Druck betrug etwa 10^{-5} mm.

Auf der „optischen Bank" *Ss* waren der Reihe nach montiert: eine Blende *b* zur Strahlbegrenzung, der erste Kristall K_1, die Blende *bz* (1,6 mm Durchmesser) zur Ausblendung der einzelnen Wellenlängen, der zweite Kristall K_2 und schließlich der kanalförmig ausgebildete Auffängerspalt *Af*, der durch das Röhrchen *r* mit dem Manometer verbunden war. Der gleichfalls auf der optischen Bank befestigte „Kompensationsauffängerspalt" *Afk* war so gestellt, daß er bei Fortnahme des zweiten Kristalls die Strahlen auffing, die vom ersten Kristall gebeugt waren; in diesem Falle waren also die Rollen von Meß- und Kompensationsmanometer vertauscht. Beide Auffänger waren gleich dimensioniert. Jeder der beiden Auffängerspalte war ein Rohr von rechteckigem Querschnitt; die Länge betrug 20 mm, der Querschnitt an der Mündung $0{,}7 \times 2{,}0$ mm² und erweiterte sich nach hinten auf $0{,}9 \times 3{,}2$ mm². Die Manometer wichen von der üblichen Form[1]) etwas ab; die Manometerdrähte waren an einem Metallhalter mit Pertinaxisolation montiert; der Metallhalter war oben als Schliff ausgebildet, mit dessen Hilfe das System als Ganzes in ein Glasrohr (20 cm lang, 1,3 cm lichte Weite) eingesetzt werden konnte. Der Schliff wurde mit Fett gedichtet, was zu keinen Anständen Anlaß gab. Die Widerstandsänderung der Manometerdrähte wurde wie früher in einer Wheatstoneschen Brückenschaltung gemessen; als Nullinstrument wurde ein Zernikegalvanometer Type Zb von Kipp & Zonen verwendet. Die Empfindlichkeit betrug 40 cm Ausschlag (bei etwa 3 m Skalenabstand) für eine Druckänderung von 10^{-6} mm Hg (für Helium); wir konnten also noch Druckänderungen von 10^{-9} mm nachweisen.

Jeder der beiden Kristalle war an einer (aus einer Stricknadel hergestellten) Achse A_1 bzw. A_2 montiert, die von außen mit Hilfe eines Schraubenzieherschliffs gedreht werden konnte. Der Betrag der Drehungen wurde an einer von zwei zu zwei Grad geteilten, auf der Achse sitzenden Trommel (in der Figur fortgelassen), abgelesen. Die Montage des Kristalls auf der Achse geschah auf folgende Weise: Der Kristall wurde auf einem kleinen elektrisch geheizten Tischchen T_1 bzw. T_2 festgespannt, dessen Fuß als Schwalbenschwanz ausgebildet war und in eine entsprechende Führung eines mit der Achse verbundenen Messingbügels eingeschoben werden konnte. Dieses Einschieben geschah in dem im übrigen fertigen

[1]) U. z. M. Nr. 10; F. Knauer u. O. Stern, ZS. f. Phys. **53**, 766, 1928.

Apparat durch die aus Fig. 2 ersichtlichen seitlichen Schliffstutzen. Die Stutzen wurden sodann mit den aus Fig. 2 ersichtlichen Glasschliffen verschlossen und der Apparat sofort ausgepumpt, um die Kristalle vorm Verderben zu schützen. Das Tischchen war in der Höhe verstellbar, so daß die Kristalloberfläche genau in die Drehachse gebracht werden konnte; ferner sorgte eine Anschlagleiste dafür, daß eine Hauptachse des Oberflächengitters (X-Achse) mit der Drehachse zusammenfiel. Die Justierung erfolgte teils optisch, teils mechanisch und wurde durch die Molekularstrahlen selbst kontrolliert. Eine elektromagnetisch betätigte Klappe vor dem Abbilderöhrchen Ar erlaubte es, den Strahl abzusperren oder freizugeben.

Die Heliumzufuhr zum Ofenröhrchen erfolgte aus einem großen Glasballon (etwa 10 Liter) über eine mit flüssiger Luft gekühlte Spirale; das Helium wurde aus dem Apparat wieder in die Vorratskugel zurückgepumpt.

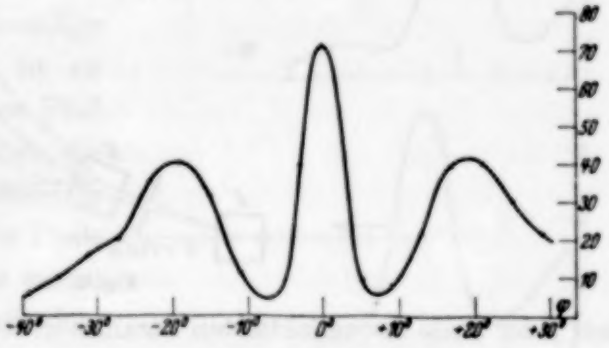


Fig. 4. Kurve 1.

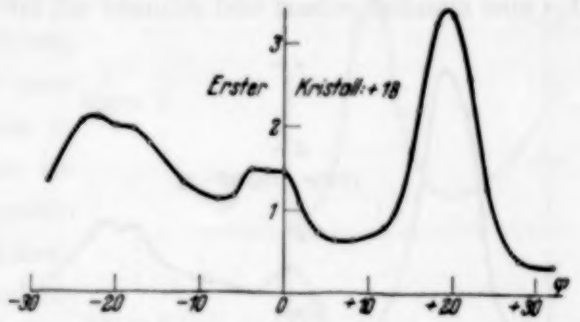


Fig. 5. Kurve 2.

Resultate. Kurve 1 (Fig. 4) stellt zunächst die Beugungskurve des ersten Kristalls dar; der zweite war entfernt. Wie auch in allen folgenden Kurven ist die Ordinate die Intensität (Galvanometerausschlag in Zentimeter), die Abszisse der Winkel φ, um den der Kristall aus der Reflexionsstellung gedreht wurde. Die Kurve unterscheidet sich von den früher[1]) gewonnenen nur dadurch, daß nicht der Auffänger gedreht wurde, sondern in der oben beschriebenen Weise der Kristall. Wie man sieht, ist diese Kurve erwartungsgemäß mit den früheren identisch. Der Strahl in der Mitte ist der gespiegelte Strahl, die Maxima auf beiden Seiten sind Beugungsspektren erster Ordnung ($h_1 = 0$, $h_2 = \pm 1$), deren Intensitätsverteilung die

[1]) U. z. M. Nr. 15, I. Estermann u. O. Stern, l. c.

Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung wiedergibt. Der Ort des Maximums (19° statt berechnet $18^1/_2{}^0$) entspricht der aus der Maxwellverteilung errechneten Wellenlänge maximaler Intensität.

Kurve 2 (Fig. 5) stellt die durch Drehen des *zweiten* Kristalls erhaltene Beugungskurve dar, wobei der auf diesen auffallende Strahl durch Beugung am ersten Kristall monochromasiert war. Der erste Kristall war um 18° aus seiner Reflexionsstellung herausgedreht ($\varphi = 18^0$). Der zweite Kristall wurde von 4 zu 4° durchgedreht. Wie man sieht, tritt erwartungsgemäß

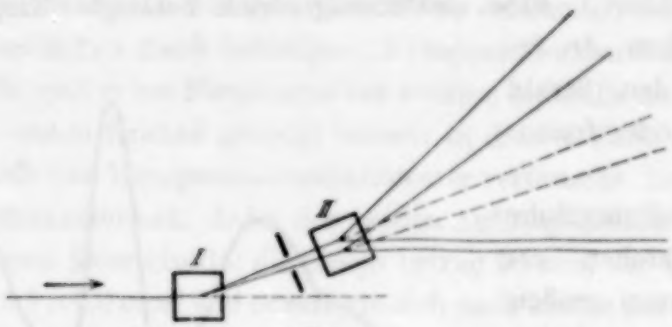


Fig. 6.

auf jeder Seite des reflektierten Strahles in etwa 18° Abstand ein Maximum auf. Jedoch ist das Aussehen der beiden Maxima ganz verschieden. Während das eine ziemlich scharf und intensiv ist, ist das andere wesentlich schwächer und verwaschen. Die Erklärung dafür wird durch die stark schematisierte Fig. 6 veranschaulicht. Der (von links kommende) einfallende Strahl wird durch das Gitter I gebeugt; durch den Spalt wird ein Büschel ausgeblendet, dessen Grenzstrahlen mit der Richtung des einfallenden Strahles die Winkel α, bzw. $\alpha + \Delta\alpha$ bilden. (Die gestrichelte Linie deutet den reflektierten Strahl an.) Dieses Büschel fällt nun auf das Gitter II. Für die nach links abgelenkten Strahlen wird der Winkel mit der ursprünglichen Richtung dadurch verdoppelt, beträgt also 2α bzw. $2\alpha + 2\Delta\alpha$, während die nach rechts abgelenkten Strahlen dadurch wieder parallel zur ursprünglichen Richtung und zueinander werden.

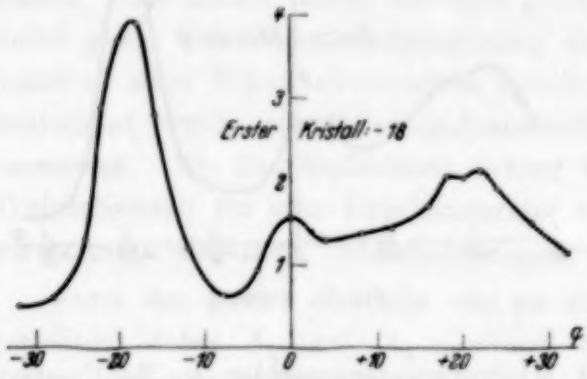


Fig. 7. Kurve 3.

Nimmt man den vom ersten Kristall nach der anderen Seite abgebeugten Strahl, so werden im Beugungsbild des zweiten Kristalls die beiden Seiten

vertauscht, was durch die Messung Kurve 3 (Fig. 7) bestätigt wird. Die im niedrigeren Maximum angedeutete Einsattelung ist reell, wir haben sie mehrfach reproduziert; ihre Deutung steht noch aus (vgl. weiter unten).

Wir haben uns im folgenden immer auf die Ausmessung der Seite mit dem scharfen Maximum beschränkt. Die Kurven 4 bis 9 (Fig. 8) geben die Beugung am zweiten Kristall bei verschiedenen festgehaltenen Stellungen des ersten Kristalls wieder (Abszisse und Ordinate wie oben). Die jeweilige Stellung des ersten Kristalls ist an der Abszissenachse durch einen Pfeil markiert und man sieht, daß die Lage des Beugungsmaximums in allen Fällen mit der Lage des Pfeils übereinstimmt. In den beiden ersten Kurven 4 und 5 sieht man außerdem Andeutungen eines zweiten Maximums etwa mit dem doppelten Abszissenwert, das wir als zweite Ordnung auffassen möchten. Deutlicher ausgeprägt sind die kleinen Maxima in den beiden letzten Kurven, die im halben Abstand vom gespiegelten Strahl liegen. Diese Maxima erklären sich dadurch, daß durch den Zwischenspalt auch Strahlen der halben Wellenlänge auf den zweiten Kristall fallen, die am *ersten* Kristall in zweiter Ordnung gebeugt worden sind.

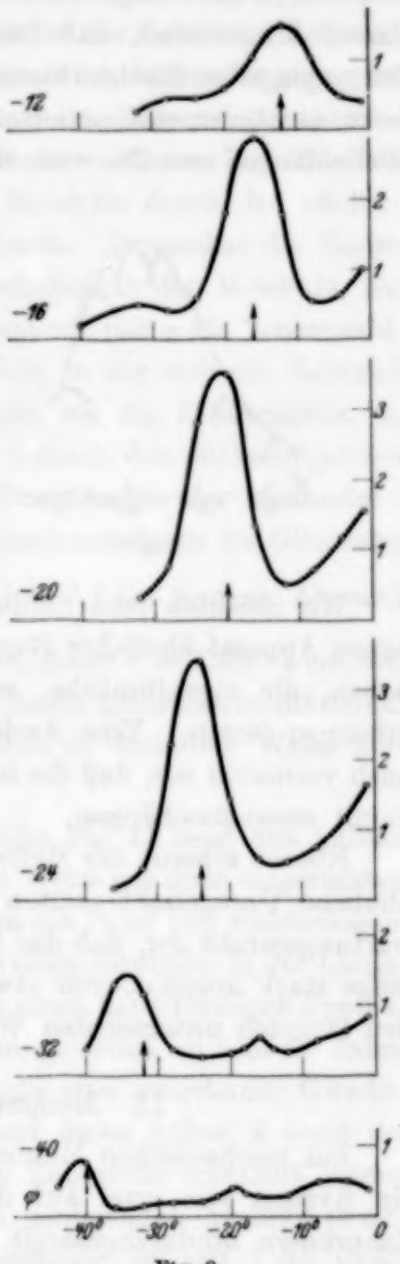


Fig. 8.

Sehr charakteristisch ist die Abhängigkeit der *Intensität* der Beugungsmaxima von der Stellung des ersten Kristalls. Sie rührt daher, daß die Intensität des vom ersten Kristall ausgehenden Büschels entsprechend der Maxwellverteilung von der Wellenlänge, d. h. vom Beugungswinkel abhängt. Die Höhe der Beugungsmaxima bei den verschiedenen Winkeln sollte also direkt der Anzahl der nach dem Maxwellschen Verteilungs-

gesetz vorhandenen Moleküle bestimmter Geschwindigkeit bzw. Wellenlänge entsprechen. In Fig. 9 haben wir die Kuppen aller Beugungsmaxima eingetragen, die, wie man sieht, eine richtige Maxwellkurve ergeben (vgl. Kurve 1); Fig. 10 zeigt eine zweite Messung der gleichen Art. Es sei hier auch darauf hingewiesen, daß beim monochromasierten Strahl die Intensität des gespiegelten Strahles kleiner ist als die des Beugungsmaximums, während beim nichtmonochromasierten Strahl der gespiegelte Strahl, der ja alle Wellenlängen enthält, wesentlich intensiver ist als das Beugungsmaximum.

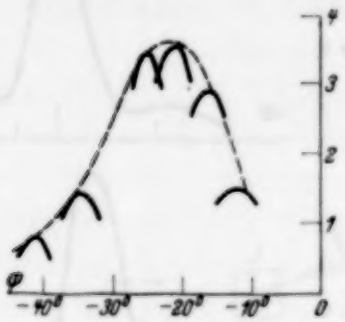


Fig. 9.

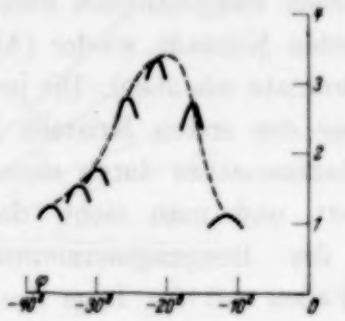


Fig. 10.

Wir möchten zum Schluß bemerken, daß wir inzwischen mit einem neuen Apparat ähnlicher Bauart, aber höherer Auflösung Kurven erhalten haben, die eigentümliche, scharfe Einsattelungen in der Maxwellkurve erkennen lassen. Eine Andeutung davon sieht man schon in Kurve 1; auch vermuten wir, daß die in Kurve 2 und 3 angedeuteten Einsattelungen damit zusammenhängen.

Ebenso scheint das Reflexionsvermögen als Funktion der Wellenlänge ähnliche Unregelmäßigkeiten aufzuweisen. Der allgemeine Gang ist erwartungsgemäß der, daß das Reflexionsvermögen bei zunehmender Wellenlänge stark ansteigt, von etwa 5% bei den kürzesten bis etwa 15% bei den längsten untersuchten Wellenlängen.

II. Mechanische Monochromasierung[1]).

Zur mechanischen Monochromasierung wurde der Heliumstrahl durch ein System von zwei auf derselben Achse sitzenden rasch rotierenden Zahnrädern hindurchgesandt. Die Zahnräder hatten einen Durchmesser von 19 cm und saßen in einem Abstande von 3,1 cm voneinander. Jedes von ihnen hatte am Rande 408 äquidistante radiale Sägeschnitte von 0,4 mm Breite und $5^1/_2$ mm Tiefe. Die Zahnräder waren nicht gegeneinander

[1]) Herr Estermann konnte sich wegen einer Reise nach Amerika an den endgültigen Messungen nicht mehr beteiligen.

versetzt, so daß stets zwei entsprechende Schlitze gleichzeitig den (zur Rotationsachse parallel liegenden) Strahlweg passierten. Wenn also die Räder ganz langsam rotierten, so konnten Moleküle aller Geschwindigkeiten hindurchtreten und der Strahl wurde nur im Verhältnis Schlitzbreite: Schlitzabstand geschwächt. Bei etwas schnellerer Rotation der Zahnräder konnten die langsamen Moleküle, die durch eine Lücke des ersten Zahnrades gegangen waren, nicht mehr die entsprechende Lücke des zweiten Zahnrades erreichen. Bei noch schnellerer Rotation war dies auch für die rascheren Moleküle der Fall, dagegen konnten jetzt die langsameren Moleküle durch den nächstfolgenden Schlitz des zweiten Zahnrades hindurch. Je rascher die Räder rotierten, um so größer war auch die Geschwindigkeit der Moleküle, die auf diesem Wege ausgesiebt wurden. Bezeichnen wir mit ν die Tourenzahl, mit z die Zahl der Schlitze, so ist $1/\nu z$ die Zeit, in der sich ein Zahnrad um einen Schlitz weiterdreht. Vernachlässigen wir die Schlitzbreite, so können nur Moleküle mit der Geschwindigkeit v durch den nächstfolgenden Schlitz passieren, die gerade diese Zeit zum Durchlaufen des Abstandes l der beiden Zahnräder benötigen. v wird also bestimmt durch die Gleichung $\frac{l}{v} = \frac{1}{\nu z}$, $v = lz\nu$. In unserem Falle war $l = 3{,}1$ cm (innerer Abstand 3,0 cm plus eine Scheibendicke 0,1 cm), $z = 408$, somit $v = 1265 \cdot \nu$ cm/sec.

Der so monochromasierte Strahl fiel auf einen Lithiumfluoridkristall. Die von diesem erzeugte Beugungskurve wurde in derselben Weise aufgenommen, wie in I. beschrieben.

Ausführung des Apparates. Die schematische Fig. 11 zeigt den Aufbau des Apparates. Der Ofenraum war in derselben Weise wie oben eingerichtet. Die Ofendüse *Or* war abweichend vom früheren ein Rohr von rechteckigem Querschnitt ($0{,}4 \times 2{,}0$ mm²) und war mit Hilfe eines Gewindes in der Längsrichtung verstellbar. Der Ofenraum war durch einen kanalförmigen Spalt s_1 von $0{,}4 \times 2$ mm² und 2 mm Tiefe vom Mittelraum getrennt, in dem die Zahnräder Z_1 und Z_2 liefen. Als Mittelraum diente eine umgebaute Gaede-Siegbahnsche Molekularpumpe (Leybold), auf deren Achse A statt der in der Pumpe rotierenden Scheibe die beiden Zahnräder montiert waren. Das Gehäuse war innen ausgedreht, um einen genügenden Abstand (3 cm) der Zahnräder zu ermöglichen (die Pumpenscheibe ist nur 1 cm dick). Das Gehäuse war an zwei gegenüberliegenden Stellen mit Bohrungen von 1 cm Durchmesser versehen, in die die Spalte zum Ofenraum und Strahlraum s_1 und s_2 eingesetzt wurden. Die vakuumdichte Verbindung zwischen dem Mittelraum und den beiden anstoßenden Räumen wurde durch Flansche mit Gummidichtung hergestellt. Die vakuumdichte Durch-

führung der Achse nach außen war unverändert gelassen: mit der eigentlichen in Kugeln gelagerten Achse war durch einen Kardan eine zweite Achse gekuppelt, die durch ein ölgedichtetes Gleitlager nach außen führte und durch eine Riemenscheibe von einem Elektromotor angetrieben wurde. Der Vorraum V wurde durch eine kleine Stahlpumpe (Leybold, 2 Liter/sec Sauggeschwindigkeit) über eine Kühlfalle ausgepumpt, wodurch es gelang,

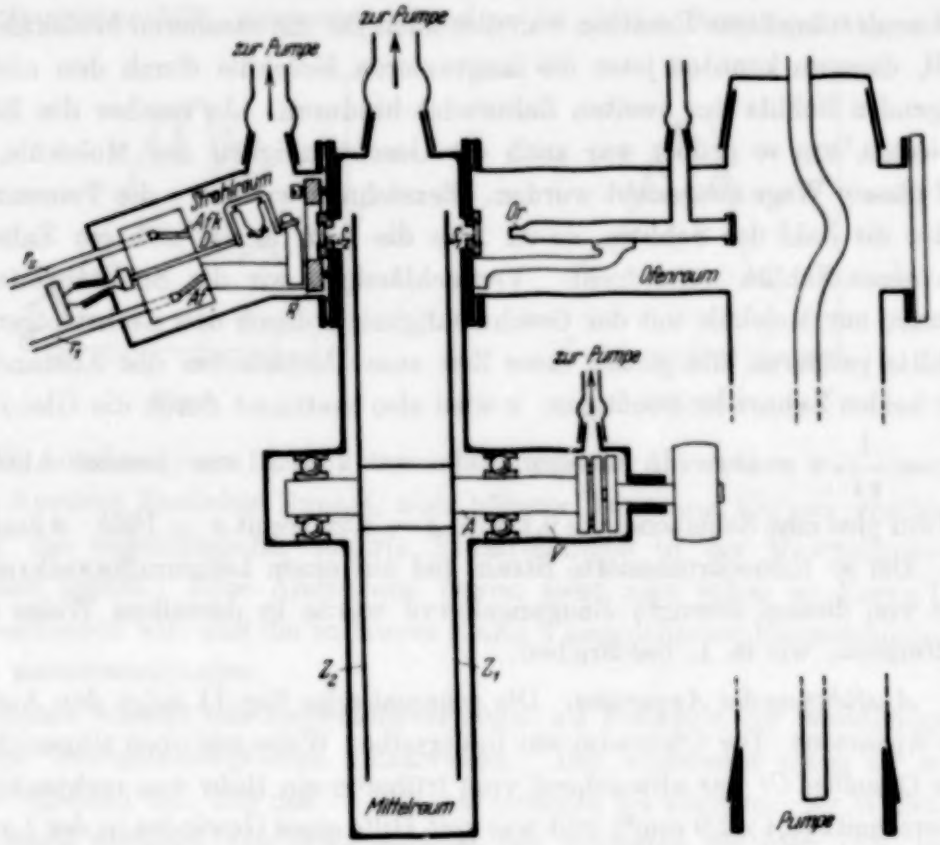


Fig. 11.

im Mittelraum ein Vakuum von etwa 10^{-5} mm aufrecht zu erhalten. Allerdings mußte die Achse dauernd in Rotation gehalten werden, da sonst nach einigen Minuten das Öl aus dem Lager herausgepreßt wurde und Luft eindrang.

Der „Molekularstrahlspektrograph" im Strahlraum war so gebaut: Zur Erleichterung der Justierung wurde das Lager für die Drehachse D des Kristalls und rechteckige Nuten (die dann durch Glasplatten abgedeckt wurden) als Auffänger Af und Afk direkt in die Oberfläche einer plangeschliffenen Messingplatte eingefräst, so daß die richtige Lage dieser Teile gegeneinander durch den Herstellungsvorgang selbst garantiert war.

Die Auffängerspalte waren durch die in die Messingplatte eingesetzten Röhrchen r_1 und r_2 mit der Leitung zu den Manometern verbunden. Der Kristall war an der Achse in derselben Weise wie oben befestigt. Ein Kunstgriff ermöglichte es, den Kristall aus dem Strahlwege zu entfernen und den direkten Strahl zu beobachten, der dann in den Auffängerspalt $A f k$ des Kompensationsmanometers fiel. Das Entfernen des Kristalls aus dem Strahlweg geschah durch eine kleine auf der Achse D befestigte Nockenscheibe, die in einer bestimmten Lage des Kristalls ($\varphi = -90^0$) die federnd in das

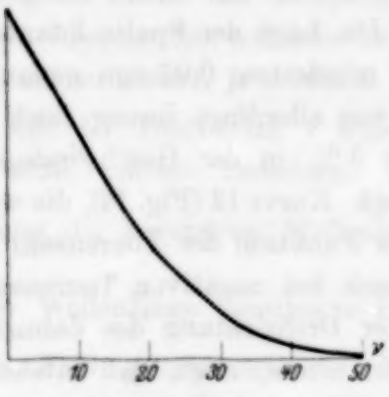


Fig. 12. Kurve 10.

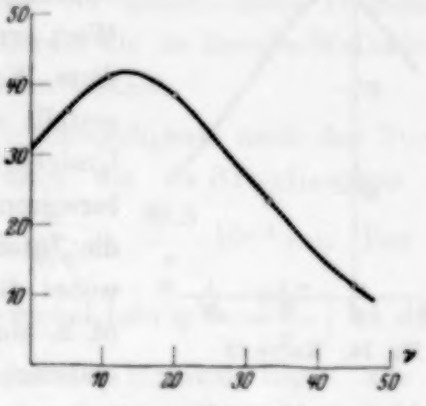


Fig. 13. Kurve 11.

Lager gedrückte Achse etwas anhob. Die Messingplatte war mit einem kräftigen Ring R starr verbunden, der mit zwei Zug- und zwei Druckschrauben an dem Flansch des Mittelraumes befestigt und justiert wurde.

Die Evakuierung der einzelnen Räume erfolgte in der aus der Figur ersichtlichen Weise durch drei Stahlpumpen von Leybold. Die Manometer waren zunächst direkt an den aus dem Strahlraum austretenden Auffängerleitungen r_1 und r_2 mit Siegellack angekittet; es zeigte sich jedoch, daß bei rascher Rotation der Zahnräder der ganze Apparat, trotzdem er fest auf einem massiven Steinpfeiler aufgebaut war, etwas vibrierte, was heftige Störungen in den Manometerablesungen verursachte. Die Manometer wurden daher an einem etwa 20 kg schweren Bleiblock angekittet und durch je eine federnd ausgebildete Glasleitung mit dem Apparat verbunden, wodurch die Störungen weitgehend beseitigt wurden.

Resultate. Zunächst wurde die Intensität des direkten Strahles in Abhängigkeit von der Tourenzahl ν der Zahnräder gemessen[1]). Kurve 10 (Fig. 12) zeigt den nach dem Maxwellschen Verteilungsgesetz zu erwartenden

[1]) Die Tourenzahl wurde entweder mit einem Tourenzähler oder stroboskopisch mit Hilfe des Wechselstroms oder einer Stimmgabel gemessen.

Intensitätsverlauf[1]). In Wirklichkeit fanden wir (Kurve 11, Fig. 13), daß die Intensität mit wachsender Tourenzahl zunächst anstieg und erst nach Überschreitung eines Maximums bei etwa 13 Touren wieder abfiel. Dieses Resultat zeigt, daß die Justierung nicht in Ordnung war, sondern der Strahl etwas schief durch die Zahnräder hindurchging. Die Justierung der den Strahl bestimmenden Spalte s_1 und s_2 wurde daher unter Benutzung einer Photozelle neu vorgenommen. Die Spalte wurden solange verschoben, bis die Intensität eines hindurchgeschickten Lichtbündels, gemessen mit der Photozelle, den größten Wert erreichte. Die Lage der Spalte konnte auf diese Weise auf mindestens 0,05 mm genau eingestellt werden, was allerdings immer noch eine Unsicherheit von 3 % in der Geschwindigkeitsberechnung bedingt. Kurve 12 (Fig. 14), die wieder die Intensität als Funktion der Tourenzahl gibt, wobei diesmal auch bei negativen Tourenzahlen (d. h. umgekehrter Drehrichtung des Zahnräder-systems) gemessen wurde, zeigt, daß tatsächlich noch eine Abweichung vorhanden war. Wir begnügten uns mit diesem Genauigkeitsgrade der Justierung und berücksichtigten diesen Fehler bei der Berechnung der Geschwindigkeit v der Moleküle durch die Formel $v = l z \nu \cdot 0{,}969 = 1226\, \nu$ cm/sec[2]).

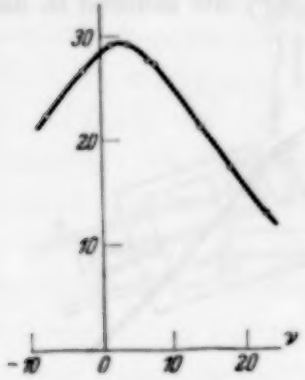


Fig. 14. Kurve 12.

[1]) Dieser ergibt sich aus folgender einfacher Rechnung: Von den Molekülen mit der Geschwindigkeit v, die durch einen Spalt des ersten Zahnrades hindurchgehen, gelangt der Bruchteil $\left(1 - \frac{l u}{b v} \nu\right)$ durch den entsprechenden Spalt des zweiten Zahnrades, wobei l der Abstand der Zahnräder, u ihr Umfang und b die Schlitzbreite ist. Daher ist:

$$\frac{J}{J_0} = \int_{\frac{l u}{b a}\nu}^{\infty} \left(1 - \frac{l u}{b v} \nu\right) 2 \frac{v^3}{\alpha^3} e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} d \frac{v}{\alpha} = e^{-y_0^2} - \frac{\sqrt{\pi}}{2} y_0 + y_0 \int_0^{y_0} e^{-y^2} d y,$$

wobei $y_0 = \frac{l u}{b a} \nu$ ist.

[2]) Der Faktor 0,969 ergibt sich auf folgende Weise: Sind die beiden Zahnräder um den Betrag δ (am Umfang gemessen) gegeneinander verdreht, so ergibt eine analoge Rechnung wie in der vorigen Anmerkung

$$\frac{J}{J_0} = \left(1 + \frac{\delta}{b}\right) e^{-y_1^2} - 2 \frac{\delta}{b} e^{-y_2^2} + y_0 \left[\frac{\sqrt{\pi}}{2} - 2 \int_0^{y_2} e^{-y^2} d y + \int_0^{y_1} e^{-y^2} d y\right],$$

wobei $$y_0 = \frac{l u}{a b} \nu,\ y_1 = \frac{l u}{a (b + \delta)} \nu,\ y_2 = \frac{l u}{a \delta} \nu$$

Sodann wurde zunächst bei ganz geringer Tourenzahl (etwa 3) die vom Kristall erzeugte Beugungskurve 13 (Fig. 15) aufgenommen, die, wie zu erwarten, eine normale Maxwellkurve darstellt. Kurve 14 (Fig. 15) wurde bei 28 Touren erhalten. Wie man sieht, ist hier das Maximum etwas nach links (nach kürzeren Wellenlängen) verschoben, weil hier die langsamen Moleküle zum Teil schon abgefangen wurden.

Die mit höherer Tourenzahl, also mit Monochromasierung, aufgenommenen Beugungskurven zeigen die Kurven 15 bis 18 (Fig. 15). Wie man sieht, rückt das Beugungsmaximum bei zunehmender Tourenzahl immer näher an den reflektierten Strahl heran, die de Broglie-Wellenlänge wird um so kürzer, je raschere Atome man nimmt.

Aus der Tourenzahl ν wurde die Geschwindigkeit nach der Formel $v = 1226\,\nu$ cm/sec berechnet, daraus nach der de Broglieschen Beziehung die zugehörige Wellenlänge $\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{80{,}5}{\nu}\,10^{-8}$ cm. Der aus dieser Wellenlänge berechnete Beugungswinkel $\left(\sin\varphi = \frac{44{,}7}{\nu}\right)$ ist durch einen Pfeil gekennzeichnet. Die gemessenen Maxima liegen alle bei etwas zu kurzen Wellen. Das ist zu erwarten, weil wir uns bei den benutzten Tourenzahlen auf dem abfallenden Ast der Maxwellkurve befinden, d. h. in dem ausgeblendeten Geschwindigkeitsintervall die raschen Atome (kurzen Wellenlängen) stark überwiegen. Wir haben daher die Kurven 15 bis 18 in der Weise korrigiert, daß wir jeden Ordinatenwert durch den zur gleichen Abszisse gehörigen Ordinatenwert der nicht monochromasierten Kurve 13 dividierten, also gewissermaßen auf gleiche einfallende

---

ist. Differentiation nach ν ergibt, daß J/J_0 ein Maximum hat für $y_2 = 1{,}09$ ($\delta \ll b$), also

$$\nu_{\max} = 1{,}09\,\frac{a\,\delta}{l\,u}.$$

Aus der Kurve 12 ergibt sich $\nu_{\max} = 3$, d. h. $\delta = 0{,}045$ mm. Bei der Monochromasierung ist also die Zeit, nach der ein durch den ersten Spalt hindurchtretendes Molekül durch den nächsten Spalt des zweiten Zahnrades passieren kann, nicht $1/z\,\nu$ wie auf S. 357, sondern $\frac{1}{z\,\nu} + \frac{\delta}{u\,\nu}$.

Die ausgeblendete Geschwindigkeit wird also

$$v = \frac{l}{\frac{1}{z\,\nu} + \frac{\delta}{u\,\nu}} = l z \nu\,\frac{1}{1 + \delta\,\frac{z}{u}} = l z \nu \cdot 0{,}969.$$

Es sei noch bemerkt, daß die Kurve 12 im Maximum flacher verläuft als die obige Formel verlangt, was offenbar von Teilungsfehlern unserer Zahnscheiben herrührt.

Intensität aller Wellenlängen reduzierten. Dabei werden auch etwaige Unregelmäßigkeiten in der Bewegungskurve (siehe Ende von Teil I) eliminiert. Bei den so gewonnenen Kurven 15a bis 18a (Fig. 16) liegen

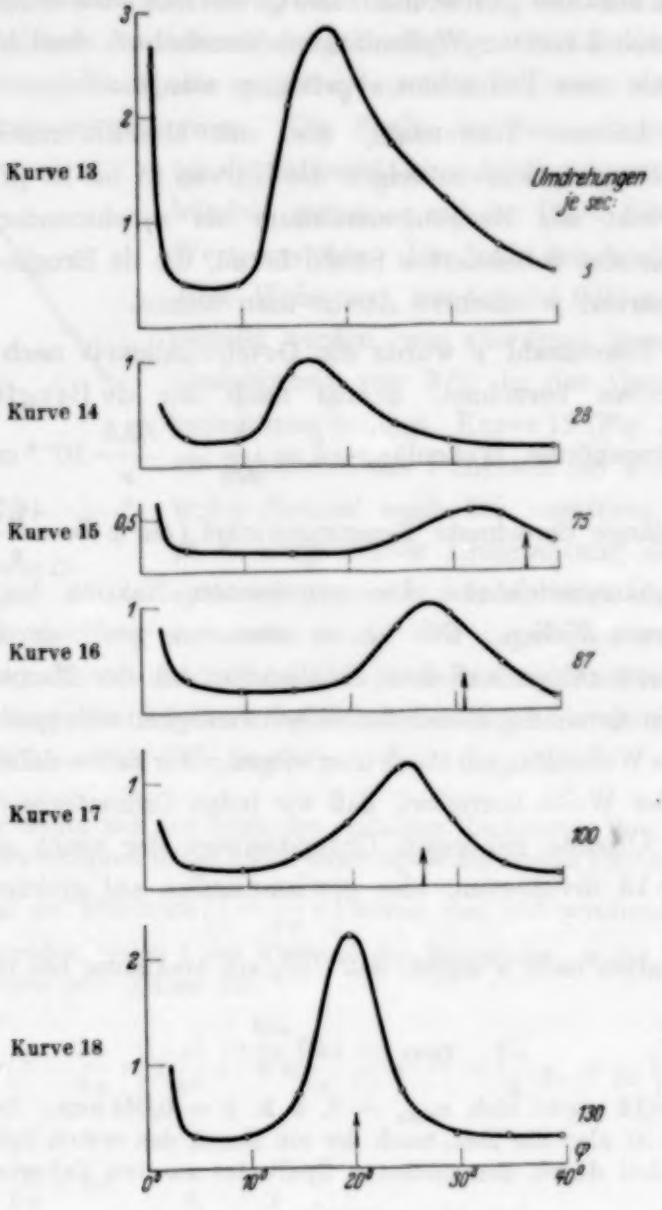


Fig. 15.

die Maxima innerhalb der Meßgenauigkeit an den berechneten Orten[1]); die Meßgenauigkeit war bei den niedrigen Tourenzahlen wegen der geringen Intensität und der breiten Form der Maxima nicht sehr groß (1 bis 2°).

[1]) Allerdings liegen die Abweichungen alle nach derselben Seite; vielleicht ist uns noch ein kleiner systematischer Fehler entgangen.

Dagegen zeigte es sich, daß bei den höheren Tourenzahlen, in der Nähe des Maximums der Maxwellkurve, die Lage des Beugungsmaximums sehr genau bestimmt werden konnte. Da in dieser Gegend auch die eben

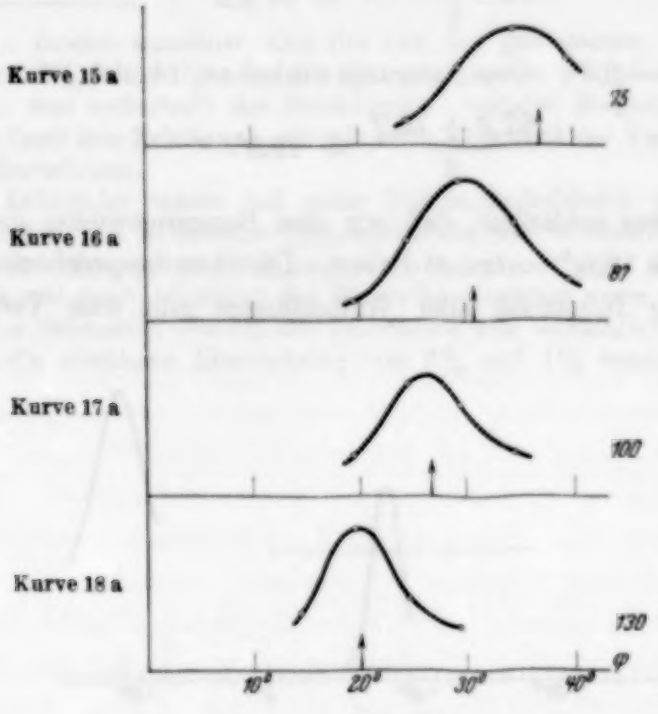


Fig. 16.

besprochene Korrektur klein wird, wurden bei 133,3 Touren einige Messungen mit besonderer Sorgfalt ausgeführt, um die de Broglie sche Beziehung $\lambda = \frac{h}{m v}$ auch zahlenmäßig so genau wie möglich zu prüfen.

Es wurden beide Maxima und der gespiegelte Strahl ausgemessen[1]). Die Kurven 19 und 20 (Fig. 17) geben die Resultate zweier an verschiedenen Tagen mit verschiedenen Kristallen vorgenommenen Messungen wieder. Bei der Messung vom 16. Mai (Kurve 19) lag das eine Maximum bei $-27{,}5^0$ (Verdrehungswinkel von einem willkürlichen Nullpunkt aus gemessen), das andere bei $+10{,}3^0$. Falls die Maxima symmetrisch zum gespiegelten Strahl liegen, muß dieser also bei $\frac{-27{,}5 + 10{,}3}{2} = -8{,}6^0$ liegen. Die direkte Messung ergibt in guter Übereinstimmung $-8{,}5^0$. Der Beugungs-

[1]) Der gespiegelte Strahl wurde bei niedriger Tourenzahl ausgemessen; seine Ordinatenwerte sind in verkleinertem Maßstab eingetragen.

winkel ist also $\frac{27{,}5 + 10{,}3}{2} = 18{,}9^0$. Die Messung vom 8. Juni (Kurve 20) ergibt Beugungsmaxima bei $-27{,}3^0$ und $+10{,}7^0$, der gespiegelte Strahl daraus bei

$$\frac{-27{,}3 + 10{,}7}{2} = -8{,}3^0$$

direkt gefunden $-8{,}3^0$. Der Beugungswinkel ergibt sich zu

$$\frac{27{,}3 + 10{,}7}{2} = 19{,}0^0.$$

Wir können daraus schließen, daß wir den Beugungswinkel genauer als auf $^1/_2\%$ (0,1°) zu $18{,}9_5^0$ bestimmt haben. Die oben besprochenen Korrekturen auf gleiche Intensität aller Wellenlängen gibt eine Verschiebung

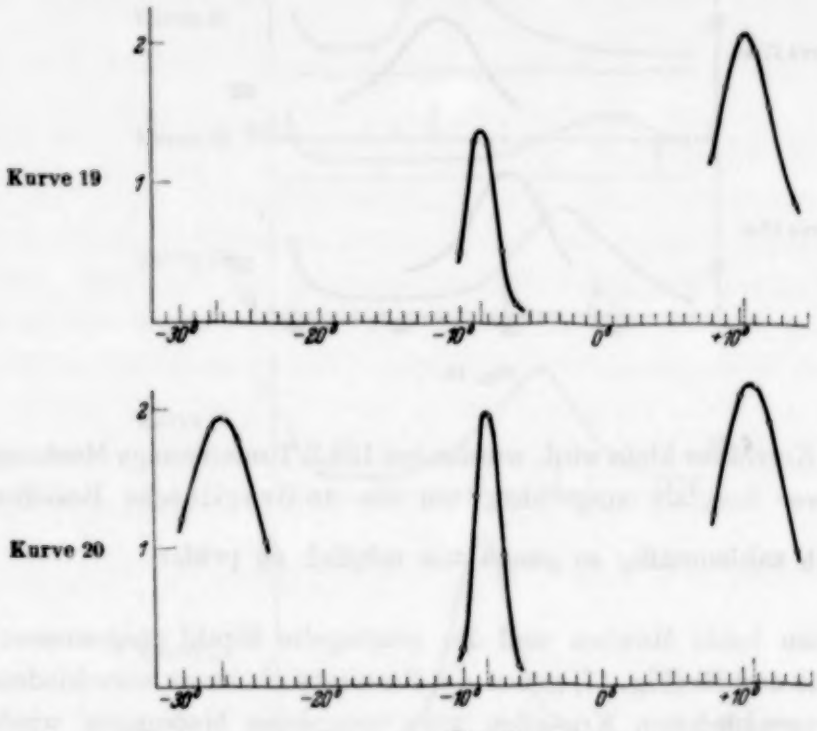


Fig. 17.

von 0,5°, d. h. für eine Tourenzahl von 133,3 sec ergibt sich aus der Messung ein Beugungswinkel von $19{,}4_5^0$, entsprechend einer Wellenlänge $\lambda = 0{,}600 \cdot 10^{-8}$ cm. Andererseits ergibt sich aus dieser Tourenzahl die Geschwindigkeit $v = 1226 \cdot 133{,}3 = 1{,}635 \cdot 10^5$ cm/sec; dieser Wert der Geschwindigkeit in de Broglies Formel ergibt

$$\lambda = \frac{h}{m v} = \frac{h N}{M v} = \frac{6{,}55 \cdot 10^{-27} \cdot 6{,}03 \cdot 10^{23}}{4{,}00 \cdot 1{,}63_5 \cdot 10^5} = 0{,}604 \cdot 10^{-8}\ \text{cm},$$

was einem Beugungswinkel von 19,6° entsprechen würde. Diese Abweichung ($19{,}4_5°$ gef., 19,6° ber.) liegt innerhalb unserer Fehlergrenze, die mit Rücksicht auf die Unsicherheit der Korrekturen 1 bis 2% betragen dürfte[1]).

[1]) Wir fanden zunächst, daß die von uns gemessenen Werte der Wellenlängen um 3% kleiner waren als die aus der de Broglieschen Formel errechneten, was außerhalb der Fehlergrenze unserer Messungen lag. Die Abweichung fand ihre Erklärung, als wir nach Abschluß der Versuche den Apparat auseinandernahmen.

Die Zahnräder waren auf einer Präzisionsdrehbank (Auerbach-Dresden) geteilt worden, mit Hilfe einer Teilscheibe, die laut Aufschrift den Kreisumfang in 400 Teile teilen sollte. Wir rechneten daher mit einer Zähnezahl von 400. Die leider erst nach Abschluß der Versuche vorgenommene Nachzählung ergab jedoch eine Zähnezahl von 408 (die Teilscheibe war tatsächlich falsch bezeichnet), wodurch die erwähnte Abweichung von 3% auf 1% vermindert wurde.

Untersuchungen über die Hyperfeinstruktur von Spektrallinien. II.

Von **K. Murakawa** in Tokio.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 25. September 1931.)

Es wird die Hyperfeinstruktur einiger Linien von Hg I untersucht. Die Hyperfeinstrukturlinien werden als Kombinationen zwischen Hyperfeinstrukturtermen dargestellt. Diese Darstellung bestätigt einwandfrei den Wert des Kerndrehimpulses $I = 0$ für gerade Isotopen, $I = {}^1/_2$ für Hg_{199} und $I = {}^3/_2$ für Hg_{201}. Eine Systematik der Atomkerne wird diskutiert. Sie gibt eine Bestätigung dafür, daß jedes Elektron im Atomkern einen Drehimpuls ${}^1/_2$ nicht haben kann.

§ 1. Von den Spektren, die Hyperfeinstruktur haben, ist das Hg-Spektrum in mehreren Untersuchungen behandelt worden. Ruark[1]) hat erst die Hyperfeinstrukturlinien als Kombinationen zwischen Hyperfeintermen darzustellen versucht. In der Zeit jedoch, in der Ruark die Hyperfeinstruktur untersuchte, war die allgemeine Ursache der Hyperfeinstruktur noch wenig bekannt. Überdies benutzte er das Beobachtungsmaterial von Nagaoka, Sugiura und Mishima[2]), deren Angabe nicht frei von Geistern ist. Die von Ruark gegebenen Gesetzmäßigkeiten haben keine physikalische Bedeutung mehr. Auf Grund der Untersuchung des Zeemaneffektes von Hg λ 4047 zeigte Verfasser[3]), daß die geraden Isotopen von Hg (Hg_{204}, Hg_{202}, Hg_{200}, Hg_{198}) den Kerndrehimpuls $I = 0$, Hg_{199} $I = {}^1/_2$ und Hg_{201} $I = {}^3/_2$ haben. Die Deutung anderer Linien, insbesondere $\lambda\lambda$ 5461, 4359, wurde dadurch sehr erleichtert.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit haben Schüler und Keyston[4]) auch $I = 0$ für Hg_{gerade}, $I = {}^1/_2$ für Hg_{199} und $I = {}^3/_2$ (oder ${}^5/_2$?) für Hg_{201} zugeordnet.

Die Deutung der Hyperfeinstruktur einiger Hg-Linien, die sich im wesentlichen auf die Deutung von λ 4047 ($6\,{}^3P_0 - 7\,{}^3S_1$) stützt, soll im folgenden mitgeteilt werden.

---

[1]) A. E. Ruark, Phil. Mag. **1**. 177, 1926.

[2]) H. Nagaoka, Y. Sugiura, T. Mishima, Scient. Pap. Inst. Phys.-Chem. Res., Nr. 13, 1924.

[3]) K. Murakawa, ebenda, Nr. 326, 1931.

[4]) H. Schüler u. J. E. Keyston, Die Naturwissensch. **31**, 676, 1931.

Als Spektralapparate wurden ein 4 m-Konkavgitter, ein 35-plattiges Stufengitter, eine große 7,4 mm dicke Lummer-Gehrckeplatte aus Quarz[1]) und eine 4,7 mm dicke Lummer-Gehrckeplatte aus Glas benutzt. Unterhalb 4000 Å wurde nur das Konkavgitter benutzt. Dies Gitter gab befriedigend scharfe Linien, so daß das theoretische Auflösungsvermögen fast vollständig erreicht wurde. Dies ist frei von Geistern, eine Tatsache, die für Konkavgitter selten ist. Aufnahme in der fünften und sechsten Ordnung war am geeignetsten zur Messung.

§ 2. λ 4047,56 ($6\,^3P_0 - 7\,^3S_1$). Diese Linie hat die in Tabelle 1 angegebene Struktur. Die Zahlenwerte der mittleren vier Linien wurden den Angaben von Nagaoka entnommen. Verfasser konnte nur die Gesamtbreite dieser Komponenten messen (0,019 Å).

Tabelle 1. Feinstruktur von λ 4047 (hierzu Fig. 1).

	Intensität	$\Delta\nu$ (cm^{-1})	$F \to F'$
a	3	0	Hg_{199} $^1/_2 \to {}^1/_2$
b	3	0,349	Hg_{201} $^5/_2 \to {}^3/_2$
c	30	0,689	Hg_{204}
d		0,714	Hg_{202}
e		0,738	Hg_{200}
f		0,789	Hg_{198}
g	2	0,999	Hg_{201} $^3/_2 \to {}^3/_2$
h	6	1,084	Hg_{199} $^3/_2 \to {}^1/_2$
i	1	1,413	Hg_{201} $^1/_2 \to {}^3/_2$

Die in der vierten Spalte angegebene Deutung steht auch mit der Intensitätsregel im Einklang.

§ 3. λ 4077,83 ($6\,^3P_1 - 7\,^1S_0$). Diese Linie hat eine ganz analoge Hyperfeinstruktur wie λ 4047. Die Analogie mit λ 4047 und ein Vergleich mit λ 4358 ($6\,^3P_1 - 7\,^3S_1$) gaben sicher die folgende Deutung.

Tabelle 2. Feinstruktur von λ 4078.

	Intensität	$\Delta\nu$ (cm^{-1})	$F \to F'$
a	1	0	Hg_{201} $^3/_2 \to {}^1/_2$
b	6	0,156	Hg_{199} $^1/_2 \to {}^3/_2$
c	2	0,264	Hg_{201} $^3/_2 \to {}^3/_2$
d	30	0,457	Hg_{204}, Hg_{202}, Hg_{200}, Hg_{198}
e	3	0,740	Hg_{201} $^3/_2 \to {}^5/_2$
f	3	0,921	Hg_{199} $^1/_2 \to {}^1/_2$

[1]) Herrn Dr. Fukuda ist Verfasser für die Überlassung der äußerst wertvollen Platte sowie für seinen Hinweis auf eine exakte Methode zur Justierung der Platte zu größtem Dank verpflichtet.

Die Komponente d soll aus vier Komponenten bestehen. Ihre Breite beträgt 0,038 cm^{-1}.

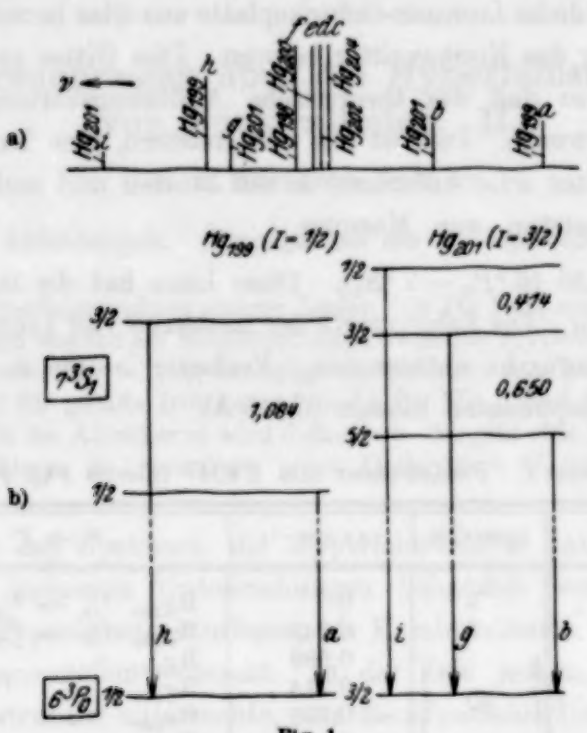


Fig. 1.
a) Hyperfeinstruktur von λ 4047,56 ($6\,^3P_0 - 7\,^3S_1$).
b) Übergangsschema der ungeraden Isotopen.

§ 4. λ 4358,34 ($6\,^3P_1 - 7\,^3S_1$). Die Komponenten f, g und h konnten nicht mehr aufgelöst werden. Die Zahlen von ν sind der Messung Nagaokas entnommen.

Tabelle 3. Feinstruktur von λ 4358 (hierzu Fig. 2).

	Intensität	$\Delta\nu$ (cm^{-1})	$F \to F'$
a	3	0	Hg_{199} $1/2 \to 3/2$
b	3	0,409	Hg_{201} $5/2 \to 3/2$
c	6	0,735	Hg_{199} $1/2 \to 1/2$
d	3	0,825	Hg_{201} $3/2 \to 1/2$
e	6	0,872	Hg_{201} $5/2 \to 5/2$
f	100	0,946	Hg_{204}
g		0,976	Hg_{202}
h		1,008	Hg_{200}
i	20	1,072	Hg_{198} Hg_{199} $3/2 \to 3/2$ Hg_{201} $3/2 \to 3/2$
j	0,5	1,214	Hg_{201} $1/2 \to 1/2$
k	3	1,476	Hg_{201} $1/2 \to 3/2$
l	3	1,541	Hg_{201} $3/2 \to 5/2$
m	3	1,820	Hg_{199} $3/2 \to 1/2$

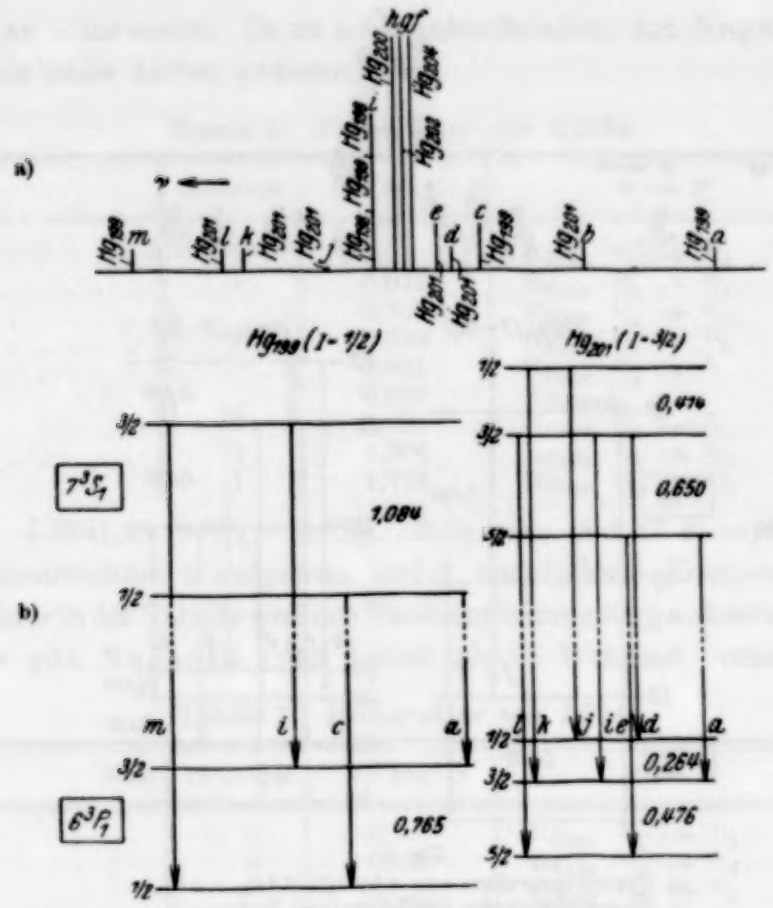


Fig. 2.

a) Hyperfeinstruktur von λ 4358,34 ($6\,^3P_1 - 7\,^3S_1$).
b) Übergangsschema der ungeraden Isotopen.

§ 5. λ 5460,74 ($6\,^3P_2 - 7\,^3S_1$). Alle Komponenten wurden völlig aufgelöst.

Tabelle 4. Feinstruktur von λ 5461 (hierzu Fig. 3).

	Intensität	$\Delta\nu$ (cm^{-1})	$F \rightarrow F'$
a	0,5	0	Hg_{201} $^5/_2 \rightarrow {}^3/_2$
b	1	0,292	Hg_{201} $^5/_2 \rightarrow {}^5/_2$
c	5	0,438	Hg_{199} $^1/_2 \rightarrow {}^3/_2$
d	6	0,658	Hg_{201} $^5/_2 \rightarrow {}^7/_2$, $^3/_2 \rightarrow {}^3/_2$
e	10	0,687	Hg_{204}
f	30	0,713	Hg_{202} Hg_{199} $^3/_2 \rightarrow {}^5/_2$
g	20	0,739	Hg_{200}
h	10	0,778	Hg_{198}
i	1	0,885	Hg_{201} $^1/_2 \rightarrow {}^1/_2$
j	3	0,952	Hg_{201} $^3/_2 \rightarrow {}^5/_2$
k	1	1,066	Hg_{201} $^1/_2 \rightarrow {}^3/_2$
l	1	1,515	Hg_{199} $^3/_2 \rightarrow {}^3/_2$

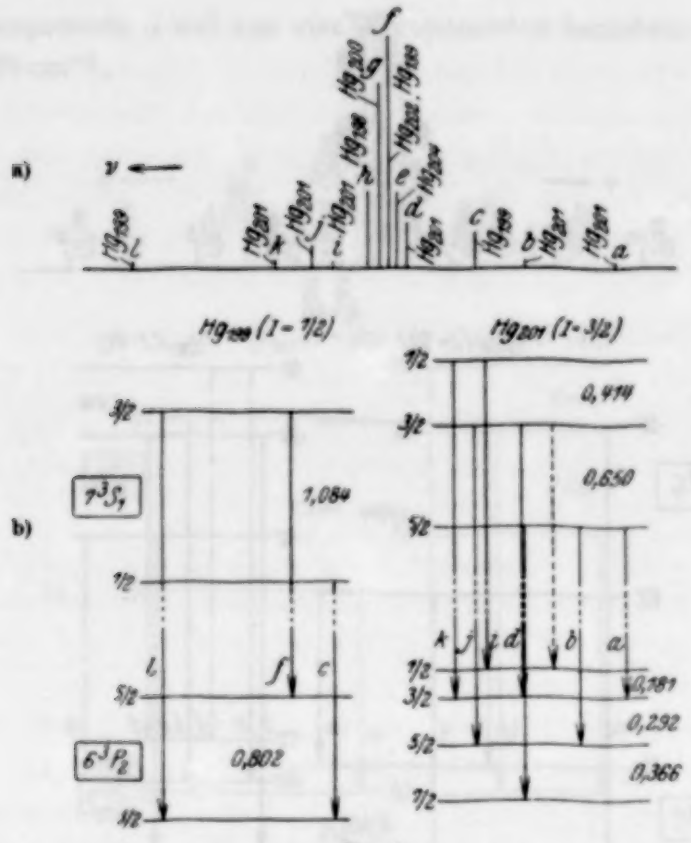


Fig. 3.
a) Hyperfeinstruktur von λ 5460,74 ($6\,^3P_2 - 7\,^3S_1$).
b) Übergangsschema der ungeraden Isotopen.

§ 6. λ 2752,78 ($6\,^3P_0 - 8\,^3S_1$). Diese Linie hat eine analoge Hyperfeinstruktur wie λ 4047.

Tabelle 5. Feinstruktur von λ 2753.

	Intensität	$\Delta\nu$ (cm^{-1})	$F \rightarrow F'$
a	3	0	Hg_{199} $^1/_2 \rightarrow {}^1/_2$
b	3	0,370	Hg_{201} $^5/_2 \rightarrow {}^3/_2$
c	30	0,722	Hg_{gerade}
d		1,018	Hg_{201} $^3/_2 \rightarrow {}^3/_2$
e	6	1,037	Hg_{199} $^3/_2 \rightarrow {}^1/_2$
f	1	1,518	Hg_{201} $^1/_2 \rightarrow {}^3/_2$

Die Komponente *d* konnte von der Komponente *e* nicht mehr getrennt werden, ihre Lage ist geschätzt.

§ 7. λ 2893,60 ($6\,^3P_1 - 8\,^3S_1$). Nagaoka gibt 14 Komponenten an, die Gitteraufnahme 4 aufgelöste und 2 unaufgelöste Komponenten. Die Lagen der unaufgelösten Komponenten sind in der Tabelle den Zahlen

Nagaokas entnommen. Es ist sehr wahrscheinlich, daß Nagaoka einige Geister als reelle Linien gedeutet hat.

Tabelle 6. Feinstruktur von λ 2894.

	Intensität	$\Delta\nu$ (cm^{-1})	$F \to F'$
a	1	0	Hg_{198} $^1/_2 \to {}^3/_2$
b	1	0,075	Hg_{201} $^5/_2 \to {}^3/_2$
c	8	0,751	Hg_{199} $^1/_2 \to {}^1/_2$
d		0,799	Hg_{201} $^3/_2 \to {}^1/_2$
e		0,861	Hg_{201} $^5/_2 \to {}^5/_2$
f	50	0,960	Hg_{gerade}
g		1,035	Hg_{199} $^3/_2 \to {}^3/_2$
h	1	1,500	Hg_{201} $^3/_2 \to {}^5/_2$
i	1	1,778	Hg_{199} $^3/_2 \to {}^1/_2$

§ 8. λ 3341,48 ($6\,{}^3P_2 - 8\,{}^3S_1$). Nagaoka gibt 17 Komponenten an, die Gitteraufnahme 4 aufgelöste und 1 unaufgelöste Komponente. Die Zahlen für ν in der Tabelle sind der Veröffentlichung Nagaokas entnommen. Offenbar gibt Nagaoka mehr Linien als in Wahrheit vorhanden sind.

Tabelle 7. Feinstruktur von λ 3341.

	Intensität	$\Delta\nu$ (cm^{-1})	$F \to F'$
a	1	0	Hg_{201} $^5/_2 \to {}^5/_2$
b	5	0,170	Hg_{199} $^1/_2 \to {}^3/_2$
c	100	0,394	Hg_{199} $^3/_2 \to {}^5/_2$; Hg_{201} $^5/_2 \to {}^7/_2$
d		0,467	Hg_{gerade}
e	3	0,678	Hg_{201} $^3/_2 \to {}^5/_2$
f	1	1,212	Hg_{199} $^3/_2 \to {}^3/_2$

§ 9. λ 2536,52 ($6\,{}^1S_0 - 6\,{}^3P_1$). Unter Benutzung der Methode von Wood[1]) zur Beseitigung der Selbstumkehr konnte die Gitteraufnahme in der sechsten Ordnung diese Linie eben in fünf Komponenten auflösen. Das Resultat ist in der folgenden Tabelle angegeben.

Tabelle 8. Feinstruktur von λ 2537.

	Intensität	$\Delta\nu$ (cm^{-1})	$F \to F'$
a	8	0	Hg_{204}; Hg_{201} $^5/_2 \to {}^3/_2$; Hg_{199} $^1/_2 \to {}^1/_2$
b	10	0,155	Hg_{202}
c	8	0,326	Hg_{200}
d	7	0,482	Hg_{198}; Hg_{201} $^3/_2 \to {}^3/_2$
e	6	0,714	Hg_{201} $^1/_2 \to {}^3/_2$; Hg_{199} $^3/_2 \to {}^1/_2$

[1]) R. W. Wood, Phil. Mag. 7, 611, 1926.

Diese Komponenten können nicht scharf genannt werden. Im magnetischen Felde werden sie diffuser und können nicht mit dem Gitter untersucht werden. Es gelang Mc Nair[1]) mit einer Lummer-Gehrckeplatte aus Quarz den Zeemaneffekt dieser Komponenten zu erkennen.

Nach seiner Beobachtung zeigen die Komponenten b und c einen für Atome mit $I = 0$ charakteristischen Zeemaneffekt. Die Komponente e ist charakteristisch für $I = 0$. Schließlich ist jede der Komponenten a und d ein Gemisch von $I = 0$ und $I \neq 0$.

Es liegt nahe, aus den Intensitäten und den Wellenzahlendifferenzen auf die in der Tabelle angegebenen Zuordnungen zu schließen. Die Komponenten der geraden Isotopen wurden schon von Mrozowski[2]) auf Grund seines Resonanzeffektsversuches gedeutet.

§ 10. λ 4916,04 ($6\,^1P_1 - 7\,^1S_0$). In bezug auf die Lage der Komponenten sowie auf die Intensitäten ist die Übereinstimmung mit dem Tolanskyschen[3]) Resultat befriedigend gut.

Tabelle 9.

Tolansky			Verfasser		
Intensität	$\Delta\nu$ (cm^{-1})		Intensität	$\Delta\nu$ (cm^{-1})	$F \to F'$
2	0	a	3	0	Hg_{199} $^1/_2 \to {}^1/_2$
3	0,066	b	3	0,060	Hg_{201} $^3/_2 \to {}^5/_2$
30	0,128	c	30	0,125	Hg_{gerade}
4	0,183	d	7	0,180	Hg_{199} $^1/_2 \to {}^3/$ Hg_{201} $^3/_2 \to {}^3/$
1	0,226	e	1	0,221	Hg_{201} $^3/_2 \to {}^1/$

Diese Feinstruktur ist analog wie λ 4047. Eine Komponente (Hg_{201} $^3/_2 \to {}^3/_2$) etwa von der Intensität 2 ist bei etwa 0,161 zu erwarten. Diese kann jedoch von der Komponente d nicht mehr aufgelöst werden. Die Komponente c ist scharf.

§ 11. Hyperfeinstrukturaufspaltungen und Isotopenverschiebungen. Die Intervalle 0,039, 0,026, 0,026 sind für die mittleren Komponenten von $6\,^3P_0 - 7\,^3S_1$, $6\,^3P_1 - 7\,^3S_1$ und $6\,^3P_2 - 7\,^3S_1$ nahezu gemeinsam. Dies zeigt, daß die obengenannten Intervalle als die Verschiebungen der geraden Isotopen (Hg_{198}, Hg_{200}, Hg_{202}, Hg_{204}) in dem Term $7\,^3S_1$ zu deuten sind. Die geraden Isotopen haben keine Verschiebung in den Termen $6\,^3P_0$,

[1]) W. A. McNair, Phys. Rev. **31**, 986, 1928.
[2]) S. Mrozowski, Nature **127**, 890, 1931.
[3]) S. Tolansky, Proc. Roy. Soc. London (A) **130**, 558, 1931.

$6\,^3P_1$ und $6\,^3P_2$. Diese Festlegung gestattet auch aus λ 2537 die Verschiebung der geraden Isotopen in dem Term $6\,^1S_0$ zu berechnen.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß die Verschiebung in $6\,^3P_0$ sowohl von ungeraden als auch von geraden Isotopen Null ist.

Tabelle 10. Hyperfeinstrukturaufspaltungen der ungeraden Isotopen.

	Hg_{199} ($I = 1/2$)		Hg_{201} ($I = 3/2$)	
Term	F	Aufspaltung (cm^{-1})	F	Aufspaltung (cm^{-1})
$7\,^3S_1$	$3/2$ $1/2$	1,084	$1/2$ $3/2$ $5/2$	— 0,414 — 0,650
$8\,^3S_1$	$3/2$ $1/2$	1,037	$1/2$ $3/2$ $5/2$	— 0,50 — 0,67
$6\,^3P_0$	$1/2$	—	$3/2$	—
$6\,^3P_1$	$3/2$ $1/2$	0,765	$1/2$ $3/2$ $5/2$	— 0,264 — 0,476
$6\,^3P_2$	$5/2$ $3/2$	0,802	$1/2$ $3/2$ $5/2$ $7/2$	— 0,181 — 0,292 — 0,366
$6\,^1P_1$	$1/2$ $3/2$	— 0,180	$5/2$ $3/2$ $1/2$	0,161 ($5/2 - 3/2 \approx 0{,}101\,cm^{-1}$?)

Tabelle 11. Verschiebung der geraden Isotopen.

Term	Isotopen	Relative Lage (cm^{-1})
$6\,^1S_0$	Hg_{204} Hg_{202} Hg_{200} Hg_{198}	0 0,155 0,326 0,482
$7\,^3S_1$	Hg_{204} Hg_{202} Hg_{200} Hg_{198}	0 — 0,026 — 0,052 — 0,091
$7\,^1S_0$	Hg_{204} Hg_{202} Hg_{200} Hg_{198}	0 — — 0,038 Nur die totale Breite kann gemessen werden (siehe λ 4078).
$6\,^3P_2$	Hg_{gerade}	koinzidenzieren

Es ist noch zu bemerken, daß die von Tolansky[1]) festgestellten Gesetzmäßigkeiten für $7\,^3S_1$ von den hier angegebenen ganz verschieden sind. Die Tolanskyschen Daten stützen sich auf die Linien λ 6073 ($7\,^3S_1 - 8\,^1P_1$) und λ 5676 ($7\,^3S_1 - 9\,^1P_1$). Die für $7\,^3S_1$ charakteristischen Verschiebungen der geraden Isotopen fehlen in der mittleren stärksten Komponente von λ 6073. Diese Tatsache deutet darauf hin, daß die in der Klammer angegebene Multiplettkombination[2]) eine unrichtige Zuordnung ist.

§ 12. Systematik der Atomkerne. Bekanntlich ist der Atomkern aus M Protonen und $(M - Z)$ Elektronen aufgebaut, wo Z die Atomnummer des betreffenden Elements ist. Bisher sind hauptsächlich die Spektren der Atome mit geradem Z und M oder mit ungeradem Z und M untersucht worden. Über die Spektren der Atome mit ungeradem Z und geradem M oder geradem Z und ungeradem M können wir die folgenden Beispiele zitieren:

Tabelle 12.

Element	Z	M	$M - Z$	I
Li	3	6	3	0
N	7	14	7	1
Cd	48	ungerade	ungerade	$^1/_2$
Ba	56	137	81	$^3/_2$ [3])
Hg	80	199	119	$^1/_2$
Hg	80	201	121	$^3/_2$
Pb	82	207	125	$^1/_2$

Diese Tabelle und die von manchen bisherigen Beobachtern gewonnenen I-Werte für andere Elemente geben die folgende Tabelle:

Tabelle 13.

Zahl der Protonen M	Atomnummer Z	Zahl der Elektronen $Z - M$	Kerndrehimpuls I
Gerade	gerade	gerade	0 (ganzzahlig)
	ungerade	ungerade	0 oder 1 (ganzzahlig)
Ungerade	gerade	ungerade	halbzahlig
	ungerade	gerade	

[1]) S. Tolansky, l. c.

[2]) Paschen-Götze, Seriengesetze der Linienspektren, S. 122.

[3]) Unter Benutzung der Röhre nach Schüler konnte Verfasser diesen Wert an der Hyperfeinstruktur im Bariumfunkenspektrum im sichtbaren Gebiet sicherstellen. Ba_{138} hat den Kerndrehimpuls $I = 0$. Einzelne Daten werden später besprochen werden.

Ob I halbzahlig oder ganzzahlig ist, hängt nicht von $M - Z$, sondern nur von M ab. I ist halbzahlig, wenn M ungerade ist, ganzzahlig, wenn M gerade ist. Wenn I ganzzahlig ist, so ist es in den meisten Fällen gleich Null, und ist höchstens gleich 1. Diese Tatsache deutet darauf hin, daß ein Elektron im Atomkern einen Drehimpuls $^1/_2$ nicht mehr haben kann, denn hätte ein Elektron im Atomkern einen Drehimpuls $^1/_2$, so würde es auch, ob I halbzahlig oder ganzzahlig ist, von $M - Z$ abhängen. Man kennt bisher keine bekannte Ausnahme von der oben festgelegten Systematik. Zu erwarten ist, daß Al_{27} einen halbzahligen Kerndrehimpuls hat.

Heitler und Herzberg[1]) haben eingehend die Statistik der Stickstoffkerne diskutiert. Sie zeigten, daß die Regel, daß Systeme, die aus einer geraden bzw. ungeraden Zahl von Protonen oder Elektronen bestehen, der Bose- bzw. Fermistatistik genügen, im Kern keine Gültigkeit mehr hat. Wir kennen bisher keine bandenspektroskopische Ausnahme von der Regel, daß Atomkerne, die aus einer geraden bzw. ungeraden Zahl von Protonen bestehen, der Bose- bzw. Fermistatistik genügen. Diese Tatsache kann man sich durch die Annahme erklären, daß die Protonen bzw. Elektronen im Kern der Fermi- bzw. Bosestatistik genügen. Daraus folgt, daß jedes Elektron im Kern einen Drehimpuls Null hat. Diese Folgerung steht mit dem von der Hyperfeinstruktur der Atomspektren gewonnenen Resultat im Einklang.

Tokio, The Institute of Physical and Chemical Research, im Sept. 1931.

---

[1]) W. Heitler u. G. Herzberg, Die Naturwissensch. **17**, 673, 1929.

Graphische Darstellung einiger bandenspektroskopischer Ergebnisse.

Von **Ragnar Rydberg** in Stockholm.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Oktober 1931.)

In § 1 wird eine gewisse Regelmäßigkeit im Verlauf der Kernschwingungsdifferenzen (ΔG) bei zweiatomigen Molekülen nachgewiesen durch Darstellung von $(\Delta G)^2$ als einer Funktion der Kernschwingungsquantenzahl v. In § 2 wird eine einfache Beziehung zwischen ΔG und der Rotationskonstante B_v gegeben. In § 3 wird eine graphische Konstruktion der Potentialkurve für H_2 und CdH und O_2, mit Hilfe des Wirkungsintegrals und des B_v-Wertes ausgeführt.

Eine große Anzahl zweiatomiger Moleküle ist jetzt vom experimentellen Standpunkt aus ziemlich ausführlich behandelt worden, wodurch wir im Besitz eines sehr umfassenden Materials sind. Aber auf Grund der mathematischen Schwierigkeiten ist es nur teilweise möglich gewesen, dies Material für eine allgemeine theoretische Behandlung des Aufbaues der Moleküle auszunutzen. Besonders sind die Potentialverhältnisse noch nicht aufgeklärt. Ein hiermit zusammenhängendes Problem ist die jetzt sehr aktuelle Frage nach dem Kernschwingungsverlauf und den Dissoziationsprodukten. Diese Frage hat nur in einigen seltenen Fällen Gegenstand einer experimentellen Prüfung werden können. Die vorläufig verwendeten Formeln für den Kernschwingungsverlauf machen nur Anspruch auf Gültigkeit für die niedrigsten Niveaus und sind nicht verwendbar für Extrapolation bis zu der Konvergenzgrenze. Es wäre deshalb von großem Wert, wenn wir allgemeinere Formeln erhalten könnten, die eine, wenn auch grobe, Berechnung der Dissoziationsarbeit erlauben würden.

§ 1. Es wäre vielleicht zu optimistisch zu glauben, daß die Kernschwingungsenergie sämtlicher Moleküle sich in einen und denselben Formeltypus einordnen lassen sollte, aber wenn wir von mehr zufälligen Abweichungen absehen, scheint es, als ob der Verlauf der Kernschwingungen auch bei weit entfernten Molekültypen doch ziemlich gleich wäre. Leider sind bis jetzt nur einige Kernschwingungsserien bis zur Dissoziationsgrenze verfolgt worden, weshalb unser Material noch lückenhaft ist. Gewöhnlich wird der Kernschwingungsverlauf (nach Deslandres) so veranschaulicht, daß die Differenz $\Delta G_v = G(v+1) - G(v)$ als eine Funktion der Quantenzahl v angesetzt wird. Aus den auf solche Weise erhaltenen Kurven können im Hinblick auf ihre wechselnde Form keine sicheren Folgerungen gezogen werden. Ein Versuch, den Verlauf für einige gut

untersuchten Moleküle anschaulicher zu zeigen, ist in Fig. 1[1]) gemacht. Als Abszisse ist die Quantenzahl v aufgetragen und als Ordinate $(\Delta G_v)^2$. Die Punkte fallen dann auf eine gerade Linie, außer in der Nähe der Konvergenzgrenze, wo eine positive Abweichung erhalten wird, die für die Hydride klein ist, aber mit der reduzierten Masse steigt und für das schwere JCl ziemlich bedeutend wird. Für einige schwere Moleküle kann eine ähnliche Abweichung von der geraden Linie auch für niedrige v-Werte bemerkt werden. Aus der Figur geht hervor, daß der allgemeine Verlauf für alle

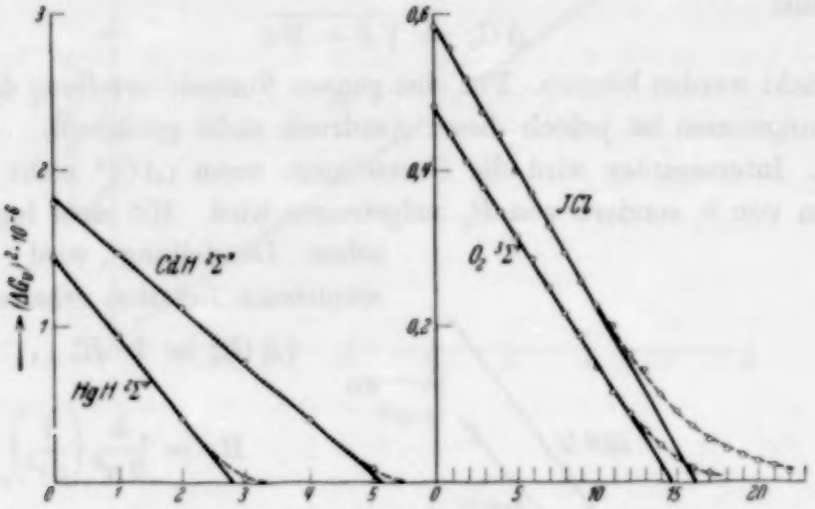


Fig. 1.

diese Moleküle ziemlich ähnlich ist, und es ist deshalb nicht unwahrscheinlich, daß man auf solche Weise eine verwendbare Extrapolationsmethode erreichen könnte. Für die leichteren Moleküle könnte vielleicht schon dies einfache Verfahren zu einer groben Berechnung der Dissoziationsarbeit verwendet werden, da die kleine Abweichung bei der Konvergenzgrenze vernachlässigt werden kann. Die Verhältnisse sind jedoch nicht immer so regelmäßig, wie die in Fig. 1 gezeigten Beispiele glauben machen; darum darf die Methode nur mit der größten Vorsicht angewendet werden. H_2 ist kaum mit den übrigen Molekülen vergleichbar, weshalb es hier nicht mitgenommen zu werden braucht. Aber in N_2, O_2, NO[2]) und mehreren

[1]) HgH: E. Hulthén, ZS. f. Phys. **50**, 319, 1928; CdH: E. Svensson, ebenda **59**, 333, 1930; O_2: S. W. Leifson, Astrophys. Journ. **63**, 73, 1926; ICl: G. E. Gibson u. H. C. Ramsperger, Phys. Rev. **30**, 601.

[2]) N_2: E. Hulthén, u. G. Johansson, ZS. f. Phys. **26**, 308, 1924; R. T. Birge u. J. J. Hopfield, Astrophys. Journ. **68**, 257, 1928; R. Ruedy, Bandenspektra auf experimenteller Grundlage; O_2: W. Lochte-Holtgreven u. G. H. Dieke, Ann. d. Phys. **3**, 937, 1929; NO: M. Guillery, ZS. f. Phys. **42**, 121, 1927; F. A. Jenkins, W. Barton u. R. S. Mulliken, Phys. Rev. **30**, 150, 1927.

anderen Fällen ist, wie bekannt, bei kleinen Schwingungen ΔG eine lineare Funktion von v, und wenn wir nach Fig. 1 für diese Moleküle $(\Delta G)^2$ als eine Funktion von v darstellen, wird also die Kurve für niedrige v-Werte gekrümmt und geht erst für höhere Niveaus in eine gerade Linie über. Eine Extrapolation nach dieser Geraden lieferte jedoch für N_2 $D = 9{,}4$ Volt, während eine direkt lineare Extrapolation als Resultat 11,4 Volt gibt[1]). Der richtige Wert dürfte 9,6 Volt sein[2]). Auch viele andere Fälle könnten herbeigezogen werden, wo die Verhältnisse im großen und ganzen durch die Formel

$$\Delta G_v = \sqrt{A - Bv}$$

ausgedrückt werden können. Für eine genaue Formeldarstellung der Kernschwingungsserien ist jedoch dieser Ausdruck nicht genügend.

§ 2. Interessanter wird die Darstellung, wenn $(\Delta G)^2$ nicht als eine Funktion von v, sondern von B_v aufgetragen wird. Mit einer logarithmischen Darstellung wird folgende empirische Relation erhalten:

$$(\Delta G)_v^2 = k \cdot B_{v+1}^3,$$

wo

$$B_v = \frac{h}{8\pi^2}\left(\frac{1}{\mu r^2}\right)_v.$$

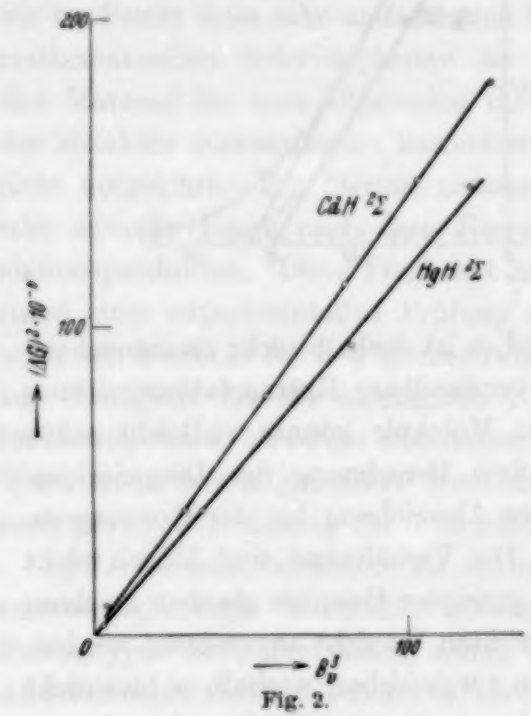


Fig. 2.

Aus Fig. 2 geht hervor, daß diese Formel sehr gut die Verhältnisse in CdH und HgH ausdrückt; die Übereinstimmung ist so gut, daß sie kaum eine Zufälligkeit sein kann. Leider ist die Rotationsstruktur für andere Moleküle nicht so gut bekannt, mit Ausnahme vom Normalzustand bei H_2. Für diesen Zustand wird eine gekrümmte Linie erhalten; aber für alle übrigen Moleküle, die Gegenstand einer Prüfung werden konnten, hat sich diese Beziehung im allgemeinen als dem wirklichen Verhältnis ziemlich gut entsprechend erwiesen. Fig. 3 und 4 zeigen den Verlauf bei NO und O_2. Besonders interessant ist, daß für NO sämtliche Punkte auf eine und dieselbe gerade Linie fallen, d. h. die Konstante k hat denselben Wert für die drei

[1]) H. Sponer, ZS. f. Phys. **41**, 611, 1927.
[2]) J. Okubo u. H. Hamada, Phil. Mag. **5**, 372, 1928; R. T. Birge, Nature **122**, 842, 1928.

Elektronenzustände. Für O_2 wird bei den niedrigsten Niveaus für beide Triplettzustände eine Abweichung von der geraden Linie erhalten. Das Singulettsystem fällt nicht auf dieselbe Linie wie das Triplettsystem. Die Unregelmäßigkeiten, die zu finden sind, können sehr gut von den Fehlern

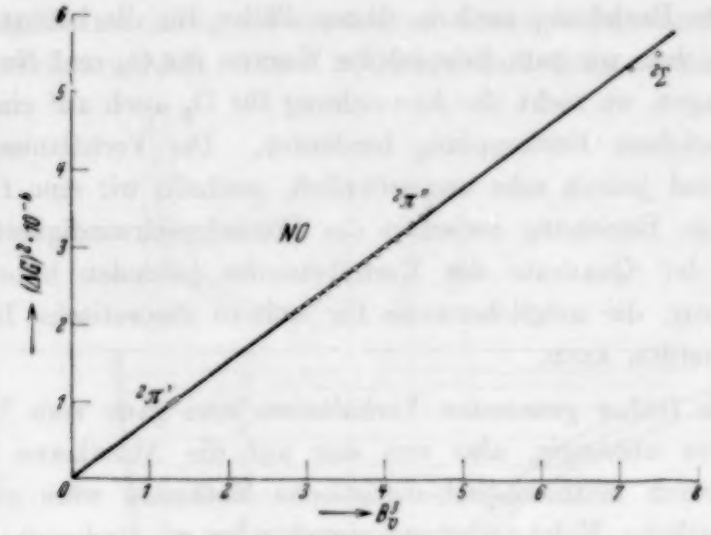


Fig. 3.

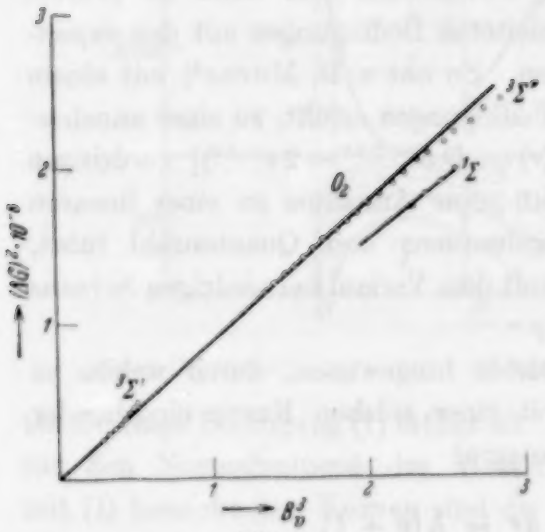


Fig. 4.

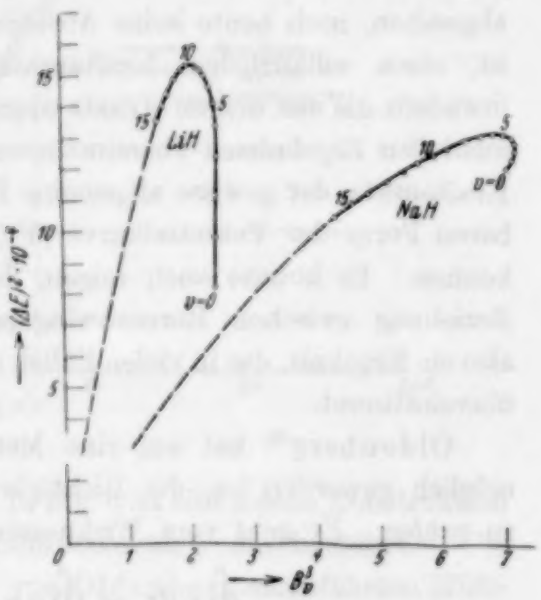


Fig. 5.

herrühren, die bei der Bestimmung von B_v entstehen. Von den Verhältnissen bei den meisten anderen Molekülen kann kurz gesagt werden, daß die Übereinstimmung mit obiger Formel im allgemeinen ebenso gut ist, wie bei den in Fig. 2 bis 4 gezeigten Beispielen. Außer H_2 gibt es jedoch

zwei Ausnahmen: LiH[1]) und NaH[2]). Bei diesen Molekülen tritt eine eigentümliche l-Entkopplung ein[3]). Der Verlauf, der sich von dem gewöhnlichen, wie er bei anderen Molekülen zu finden ist, unterscheidet, geht aus Fig. 5 hervor. Wie zu ersehen ist, wird eine gekrümmte Linie erhalten, welche jedoch nach dem Koordinatenursprung zielt. Es ist also möglich, daß die obengenannte Beziehung auch in diesen Fällen für die höchsten Niveaus gilt. Vergleichen wir zum Beispiel die Kurven für O_2 und NaH, so muß man sich fragen, ob nicht die Abweichung für O_2 auch auf eine ähnliche, obwohl schwächere Entkopplung hindeutet. Die Verhältnisse bei LiH und NaH sind jedoch sehr ungewöhnlich, weshalb wir eine für normale Fälle geltende Beziehung zwischen der Winkelgeschwindigkeit und dem Mittelwerte der Quadrate des Kernabstandes gefunden haben dürften, eine Beziehung, die möglicherweise für weitere theoretische Rechnungen verwendet werden kann.

§ 3. Die früher genannten Verhältnisse sind ganz vom Verlauf der Potentialkurve abhängig, also von den auf die Atomkerne wirkenden Kräften. Durch mathematisch-statistische Methoden wäre es vielleicht möglich, sämtliche Moleküle etwas eingehender zu studieren, als es bis jetzt der Fall ist. Auf diesem Wege sind aber, vom Wasserstoffmolekül abgesehen, noch heute keine Ansätze gegeben. Das allgemeine Verfahren ist, einen willkürlichen Kraftansatz aufzustellen und dann zu prüfen, inwiefern die aus diesem Ansatz abgeleiteten Bedingungen mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmen. So hat z. B. Morse[4]) mit einem Kraftansatz, der gewisse allgemeine Bedingungen erfüllt, zu einer annehmbaren Form der Potentialkurve $[V(r) = D(e^{-2ax} - 2e^{-ax})]$ vordringen können. Er konnte auch zeigen, daß seine Annahme zu einer linearen Beziehung zwischen Kernschwingungsfrequenz und Quantenzahl führt, also ein Ergebnis, das in vielen Fällen mit dem Verlauf bei niedrigen Niveaus übereinstimmt.

Oldenberg[5]) hat auf eine Methode hingewiesen, durch welche es möglich geworden ist, die Richtigkeit einer solchen Kurve eingehender zu prüfen. Er geht vom Wirkungsintegral

$$\oint p\,dr = \oint \mu u\,dr = h(v + \tfrac{1}{2})$$

[1]) G. Nakamura, ZS. f. Phys. **59**, 218, 1930.
[2]) T. Hori, ebenda **71**, 478, 1931.
[3]) W. Weizel, ebenda **60**, 599, 1930.
[4]) P. M. Morse, Phys. Rev. **34**, 57, 1929.
[5]) O. Oldenberg, ZS. f. Phys. **56**, 563, 1929.

und von der kinetischen Energie bei gegebenem Kernschwingungsniveau (E_v)

$$\tfrac{1}{2}\mu u^2 = V(r) - E_v$$

aus und erhält

$$\oint \sqrt{2\mu(V(r) - E_v)}\, dr = h(v + \tfrac{1}{2}). \qquad (1)$$

Aus einer annähernd richtigen Potentialkurve kann dies Integral konstruiert und planimetriert werden. Die $V(r)$-Kurve muß dann verändert werden,

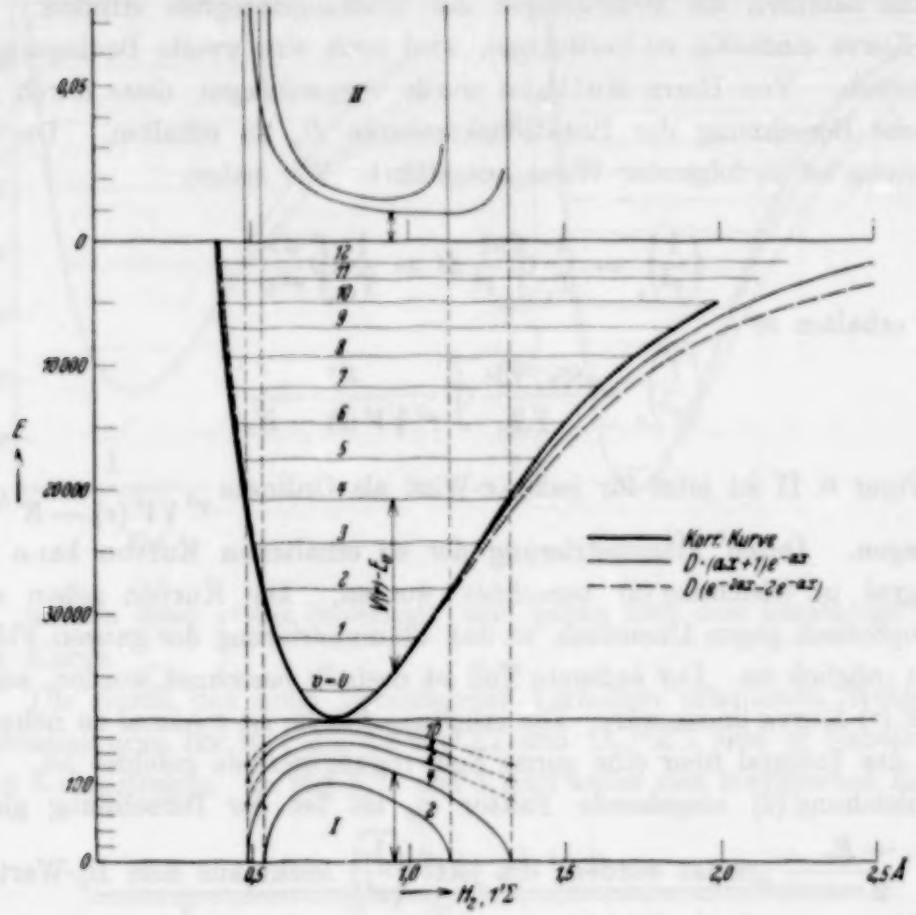


Fig. 6.

bis die obige Bedingung (1) erfüllt ist. In Fig. 6 ist eine solche Konstruktion für den Normalzustand des Wasserstoffmoleküls[1]) durchgeführt. Die mit (I) bezeichneten Kurven sind die von Oldenberg eingeführten Hilfskurven. Da ein Teil der $V(r)$-Kurve, zum Beispiel der niedrigste, bis zu $v = 2$ korrigiert worden ist, ist dadurch der zwischen diesen Amplituden liegende Teil sämtlicher Hilfskurven auch bekannt. Sie können also auf-

[1]) T. Hori, ZS. f. Phys. **44**, 834, 1927; G. H. Dieke u. J. J. Hopfield, ebenda **40**, 302, 1927.

gezeichnet, wie in Fig. 6, I (ausgezogene Linien), und dann für die Extrapolation der nächsten Schwingungsamplitude verwendet werden (gestrichelte Linien), da die Ordinaten der Umkehrpunkte bekannt sind $(= \sqrt{E_{v+n} - E_v})$.

Mit Hilfe dieser Konstruktionen werden jedoch die $V(r)$-Kurven nicht ganz bestimmt. Durch Verschiebung nach größeren oder kleineren r-Werten kann eine unendliche Anzahl von Lösungen erhalten werden, welche sämtlich die Bedingungen des Wirkungsintegrals erfüllen. Um die Kurve eindeutig zu bestimmen, wird noch eine zweite Bedingung erforderlich. Von Herrn Hulthén wurde vorgeschlagen, diese durch graphische Berechnung der Rotationskonstante B_v zu erhalten. Die Berechnung ist in folgender Weise ausgeführt: Wir haben

$$\left(\frac{1}{r^2}\right)_v = \frac{1}{T_v}\oint \frac{1}{r^2}\,dt = \frac{1}{T_v}\oint \frac{dr}{r^2 u}$$

und erhalten so

$$\left(\frac{1}{r^2}\right)_v = \frac{\omega_v \cdot \sqrt{\mu}}{\sqrt{2}}\oint \frac{dr}{r^2\sqrt{V(r) - E_v}}. \qquad (2)$$

In Figur 6, II ist jetzt für jeden r-Wert als Ordinate $\frac{1}{r^2\sqrt{V(r) - E}}$ aufgetragen. Durch Planimetrierung der so erhaltenen Kurven kann das Integral in Gleichung (2) berechnet werden. Die Kurven gehen aber asymptotisch gegen Unendlich, so daß Planimetrierung der ganzen Fläche nicht möglich ist. Der äußerste Teil ist deshalb berechnet worden, als ob die $V(r)$-Kurve linear wäre. Die erhaltene Fläche ist zweimal zu nehmen, weil das Integral über eine ganze Schwingungsperiode gebildet ist. Der in Gleichung (2) eingehende Faktor ω_v ist bei der Berechnung gleich $\frac{E_{v+1} - E_{v-1}}{2}$ gesetzt worden. Da jetzt $\left(\frac{1}{r^2}\right)$ leicht aus dem B_v-Wert zu erhalten ist, muß die $V(r)$-Kurve verändert werden, bis die Bedingungen sowohl von der Beziehung (1) wie auch von (2) erfüllt sind.

Die Anwendbarkeit der Methode steht und fällt mit der Gültigkeit der klassischen Mechanik auf dem Gebiet der atomaren Erscheinungen. Es dürfte jedoch, wie oft betont, die Einführung von halben Quantenzahlen in das Phasenintegral den von der Quantenmechanik geforderten Abweichungen von der klassischen Mechanik schon weitgehend Rechnung tragen, worauf besonders der Umstand hindeutet, daß man in dieser Weise mit dem Ausdruck von Morse die quantenmechanische Termformel exakt

findet. Auch gehen die Kurven bis zu ziemlich hohen Werten der Schwingungsquantenzahl, wodurch eine kleine Abweichung in der unteren Schale verhältnismäßig wenig zu bedeuten hat.

In Gleichung (2) sind $\left(\overline{\frac{1}{r^2}}\right)$-Werte verwendet, welche aus B_v berechnet sind. In den Fällen, wo eine beträchtliche l-Entkopplung vorhanden

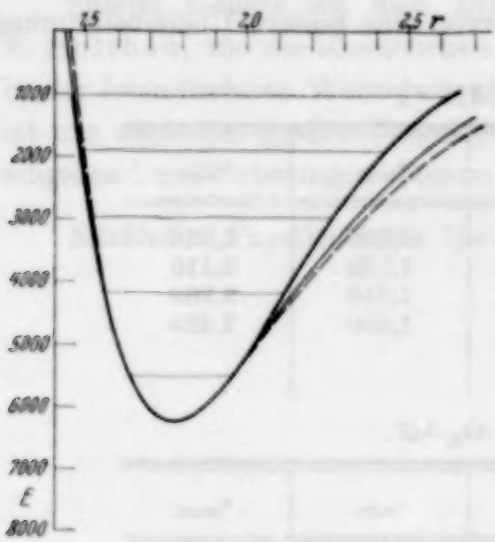


Fig. 7.

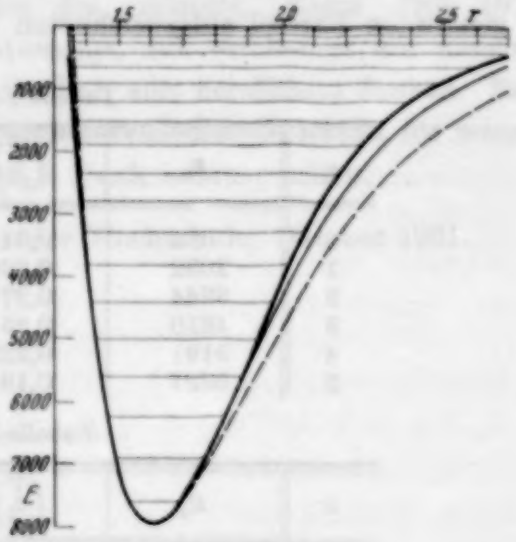


Fig. 8.

ist, werden diese etwas fehlerhaft und geben also eine unrichtige Form der Kurve.

Die durch das oben beschriebene Verfahren erhaltenen Werte der Potentialkurve für H_2 ($^1\Sigma$), CdH ($^2\Sigma$) und O_2 ($^3\Sigma'$) sind in Tabelle 1, 2 und 3 eingetragen. In Fig. 6, 7 und 8 sind außer den korrigierten Kurven

Tabelle 1. H_2 $1\,^1\Sigma$.

v	E_v	$\left(\overline{\frac{1}{r^2}}\right)$	r_{min}	r_{max}
0	2 140	1,732	0,650	0,885
1	6 300	1,652	0,575	1,025
2	10 215	1,579	0,535	1,135
3	13 910	1,493	0,505	1,225
4	17 365	1,410	0,485	1,315
5	20 600	1.330	0,465	1,405
6	23 615	1,242	0,450	1.500
7	26 390	1,148	0,440	1,610
8	28 920	1,059	0,430	1,730
9	31 210	0,965	0,415	1,850
10	33 225	0,864	0,410	1,970
11	34 950	0,754		

auch die durch Morses Formel sowie die durch folgende Formel berechneten Kurven eingetragen:

$$V(r) = D(a x + 1) e^{-a x},$$

wo

$$a = \sqrt{\frac{\mu_H (0{,}1735 \omega_0)^2}{D}}.$$

Wie aus den Figuren zu ersehen ist, scheint es, als ob die nach der letztgenannten Formel aufgezeichneten Kurven eine bessere Übereinstimmung

Tabelle 2. CdH $^2\Sigma''$.

v	E_v	$\left(\overline{\frac{1}{r^2}}\right)$	r_{min}	r_{max}
0	695	0,314	1,630	1,950
1	2032	0,298	1,555	2,110
2	3244	0,279	1,510	2,260
3	4310	0,254	1,480	2,425
4	5191	0,225		
5	5827	0,184		

Tabelle 3. O_2 $^3\Sigma'$.

v	E_v	$\left(\overline{\frac{1}{r^2}}\right)$	r_{min}	r_{max}
0	354	0,386	1,535	1,685
1	1049	0,381	1,490	1,760
2	1717	0,374	1,465	1,825
3	2358	0,368	1,445	1,875
4	2973	0,358	1,430	1,925
5	3561	0,352	1,415	1,970
6	4123	0,343	1,405	2,020
7	4659	0,328	1,395	2,065
8	5162	0,317	1,385	2,115
9	5629			
10	6059			

mit den nach dem oben beschriebenen Verfahren konstruierten Kurven zeigen, als diejenigen von Morse.

Zusatz bei der Korrektur. Kürzlich erschien eine sehr schöne Arbeit von Hylleraas[1]), in welcher es ihm gelungen ist, die Konstitution des Wasserstoffmoleküls mit einer, wie es scheint, großen Genauigkeit zu berechnen. Das Minimum der Potentialkurve wird bei 0,72 Å erhalten, während experimentell der Wert 0,76 Å gewonnen wird. Die Dissoziationsarbeit wird zu 4,37 Volt berechnet, während die Angaben aus experimentellen Daten von 4,34 bis 4,42 Volt variieren. Diese letzten Werte sind aber von

[1]) E. A. Hylleraas, ZS. f. Phys. **71**, 739, 1931.

dem niedrigsten Kernschwingungsniveau aus gerechnet und sind also um $\omega_0/2 = 0{,}27$ Volt zu erhöhen, um mit dem von Hylleraas berechneten Wert vergleichbar zu werden. Von diesen kleinen Abweichungen abgesehen, ist die Übereinstimmung zwischen den von Hylleraas berechneten Potentialkurven des Normalzustandes in H_2 und der von mir konstruierten (Fig. 6 und Tabelle 1) ausgezeichnet.

Zuletzt möchte ich dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Dr. E. Hulthén, für die ideenreichen Ratschläge, mit welchen er mir immer in der freundlichsten Weise beigestanden hat, aufs herzlichste danken. Es ist mir auch ein großes Vergnügen, Herrn Prof. Dr. O. Klein für seine eingehenden Erörterungen meinen besten Dank auszusprechen.

Stockholm, Physikalisches Institut der Hochschule, Oktober 1931.

Theorie des Kerreffektes in der Wellenmechanik.

Von **Th. Neugebauer** in Budapest.

(Eingegangen am 23. Oktober 1931.)

Störungstheorie der auf n Partikel verallgemeinerten Diracschen Gleichung und Herleitung der Heisenberg-Kramersschen Dispersionsformel nach dieser Theorie. — Berechnung des Kerreffektes nach dem obigen. — Vergleich dieser Formeln mit denen der Langevin-Born-Gansschen molekularen Orientierungstheorie und mit der Voigtschen Theorie, sowie Bestimmung der Grenzen ihrer Gültigkeit und der Korrespondenz der entsprechenden Glieder. — Herleitung einer halbklassischen Formel, die in solchen Fällen zu gebrauchen ist, in denen die klassische Theorie versagt. — Deutung des Kerreffektes der symmetrischen Atome und Molekeln nach der Quantenmechanik, der nach der klassischen Theorie verschwinden sollte. — Vergleich der erhaltenen Formeln mit der Erfahrung.

Einleitung. Zur Erklärung der von J. Kerr[1]) entdeckten elektrischen Doppelbrechung wurden verschiedene Theorien aufgestellt. Nach W. Voigts[2]) Auffassung ist der Kerreffekt eine Folge des Starkeffektes. Unter Starkeffekt verstand er aber nur die Frequenzverschiebungen, also nicht die Aufspaltung und Verschiebung der Niveaus, und auch nicht die Intensitätsänderungen. Voigts Theorie hat sich bei einatomigen Gasen annähernd bewährt, aber bei mehratomigen Molekeln fand man sie in Widerspruch mit der Erfahrung. Darum arbeitete P. Langevin[3]) eine neue Theorie aus, nach der die Molekeln elektrisch polarisierbar sind, sich also mit der Achse der leichtesten Polarisierbarkeit in die Feldrichtung einzustellen bestrebt sind; dem wirkt die thermische Bewegung entgegen. M. Born[4]) und R. Gans[5]) sind bei ihren Rechnungen schon von der Debyeschen Hypothese der fertigen Dipolmomente ausgegangen, die dann das äußere Kraftfeld orientiert. Diese Langevin-Born-Gansscheorientierungstheorie hat sich bei mehratomigen Molekeln bewährt, und mit ihrer Hilfe ist es gelungen, aus experimentellen Daten, unter Berücksichtigung der Dispersions- (47) und der Depolarisationsformel (48), die Polarisierbarkeiten der mehratomigen Molekeln zu berechnen. R. L. McFarlan[6]) ist es gelungen, experimentell zu rechtfertigen, daß sich die

[1]) J. Kerr, Phil. Mag. **50**, 337, 1875.

[2]) W. Voigt, Magneto- und Elektrooptik, S. 354. Leipzig 1908. L. Graetz, Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus, Bd. I, S. 326. Leipzig 1918.

[3]) P. Langevin, C. R. **151**, 475, 1910.

[4]) M. Born, Ann. d. Phys. **55**, 215, 1918.

[5]) R. Gans, ebenda **64**, 481, 1921.

[6]) R. L. McFarlan, Phys. Rev. **35**, 1469, 1930.

im elektrischen Felde befindenden Molekeln wirklich orientieren; bei seinen Versuchen bediente er sich der Röntgenstrahlen nach der Analogie der Braggschen Methode. In der alten Quantentheorie hat den Kerreffekt G. Herzfeld[1]) berechnet. R. de L. Kronig[2]) hat seine Rechnungen nach der Matrizentheorie durchgeführt; doch hat er nur zweiatomige Molekeln in Betracht gezogen; diese haben im allgemeinen aber keinen linearen Starkeffekt, deshalb lassen sich seine Resultate mit der Erfahrung schwer vergleichen. Nach der Matrizentheorie haben auch M. Born und P. Jordan[3]) den Kerreffekt berechnet, aber nur für Molekeln, die keinen linearen Starkeffekt zeigen.

Nach der Quantenmechanik betrachtet man den Kerreffekt auch als Folge des Starkeffektes, doch zieht man hier sowohl die Frequenzänderungen, als auch die Verschiebungen der Energieniveaus und die Intensitätsänderungen in Betracht; den Frequenzänderungen entspricht die Voigtsche Theorie, den Verteilungsveränderungen der Molekeln in den verschobenen Niveaus die molekulare Orientierungstheorie.

Die sich auf den Kerreffekt beziehenden experimentellen Daten bis 1929 haben K. L. Wolf, G. Briegleb und H. A. Stuart[4]) diskutiert.

Ziel dieser Arbeit ist die Behandlung des Kerreffektes nach der auf n Partikel verallgemeinerten Diracschen Theorie[5]), angenäherte Rechtfertigung der Langevin-Born-Gansschen Orientierungstheorie und Bestimmung ihrer Gültigkeitsgrenzen, sowie die Deutung des Kerreffektes der symmetrischen Atome und Molekeln, der nach der klassischen Orientierungstheorie verschwinden sollte. Die Rechnungen führen wir nach der Störungstheorie durch, obwohl man strenggenommen die Diracsche Lichttheorie anwenden sollte, die auch von den Absorptionserscheinungen Rechenschaft gibt; da man aber bis jetzt einen elektrischen Dichroismus noch nicht beobachtet hat, können wir von den Absorptionserscheinungen absehen. Die Anwendbarkeit der Schrödingerschen Methode in der

---

[1]) G. Herzfeld, Ann. d. Phys. **69**, 369, 1922.

[2]) R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **45**, 458, 1927; **47**, 702, 1928.

[3]) M. Born und P. Jordan, Elementare Quantenmechanik, S. 259. Berlin 1930.

[4]) K. L. Wolf, G. Briegleb u. A. H. Stuart, ZS. f. phys. Chem. (B) **6**, 163, 1929.

[5]) Unsere Resultate könnten wir auch einfach aus der Heisenberg-Kramersschen Dispersionsformel herleiten, doch da man diese in einem allgemeinen n-Körperproblem nach Dirac noch nicht abgeleitet hat, so wollen wir unmittelbar von der Wellengleichung ausgehen. Als Nebenergebnis ergibt sich dann die Herleitung der Heisenberg-Kramersschen Formel für ein n-Körperproblem.

Theorie der Dispersionserscheinungen hat neuerdings Heisenberg[1]) gerechtfertigt.

§ 1. Störungstheorie der auf n Partikel verallgemeinerten Diracschen Wellengleichung. Berechnung des induzierten Momentes. Im Falle eines Elektrons lautet die Diracsche Gleichung[2]):

$$(p_0 + \sum_{k=xyz} \alpha_k p_k + \alpha_4 mc)\, u = 0, \tag{1}$$

wobei

$$p_0 = -\frac{h}{2\pi i c}\frac{\partial}{\partial t} + \frac{e}{c} A_0,$$

$$p_k = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial k} + \frac{e}{c} A_k.$$

α_x, α_y, α_z, α_0 sind die vierreihigen Diracschen Matrizen, A_x, A_y, A_z, A_0 die Komponenten des Vierervektorpotentials.

Für den Fall mehrerer Partikel haben A. S. Eddington[3]), J. A. Gaunt[4]), G. Breit[5]) und L. Goldstein[6]) die Diracsche Theorie verallgemeinert.

Gaunts Gleichung lautet folgendermaßen:

$$(\sum_a^n H_a + \sum_{ab}^n P_{ab} - E)\, u = 0, \tag{2}$$

wo

$$H_a = -mc^2 - eV - c\varrho_a'(\sigma p) - \varrho''' mc^2,$$

und die Wechselwirkung der Elektronen:

$$P_{ab} = [1 - \varrho_a'\varrho_b'(\sigma_a\sigma_b)]\frac{e^2}{r_{ab}}. \tag{3}$$

Die σ und ϱ bedeuten hier Diracsche Matrizen. Die ungestrichenen σ sind aus drei Diracschen Matrizen gebildete Matrizenvektoren. Die r_{ab} bedeuten die gegenseitige Entfernung des a-ten und des b-ten Elektrons. Gaunt hat die Retardierung der Potentiale bei der Herleitung seiner Gleichung nicht in Betracht gezogen, darum gelten seine Ergebnisse nur annähernd.

Breit erhält, ausgehend von einer von C. G. Darwin[7]) stammenden älteren Untersuchung, bezüglich der Bewegungsgleichung von mehreren

---

[1]) W. Heisenberg, Ann. d. Phys. **9**, 338, 1931.
[2]) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **117**, 610, 1928; **118**, 351, 1928.
[3]) A. S. Eddington, ebenda **122**, 358, 1920.
[4]) J. A. Gaunt, ebenda **122**, 513, 1929; **124**, 163, 1929.
[5]) G. Breit, Phys. Rev. **34**, 553, 1929.
[6]) L. Goldstein, Journ. de phys. **1**, 271, 1930.
[7]) C. G. Darwin, Phil. Mag. **39**, 537, 1920.

Elektronen die folgende auf zwei Elektronen verallgemeinerte Diracgleichung, wo die Retardierung schon berücksichtigt ist:

$$\Big[p_0 + \sum_{k=xyz} (\alpha_k^{(1)} p_k^{(1)} + \alpha_k^{(2)} p_k^{(2)}) + (\alpha_4^{(1)} + \alpha_4^{(2)})\, mc + \frac{e^2}{2c}\Big(\sum_{k=xyz} \frac{\alpha_k^{(1)} \alpha_k^{(2)}}{r} + \frac{(\alpha^{(1)} r)\,(\alpha^{(2)} r)}{r^3}\Big)\Big] u = 0, \tag{4}$$

wobei

$$p_0 = -\frac{h}{2\pi i c}\frac{\partial}{\partial t} + \frac{e}{c}(A_0^{(1)} + A_0^{(2)}) - \frac{e^2}{cr}, \tag{5}$$

$$\left.\begin{aligned} p_k^{(1)} &= \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial k^{(1)}} + \frac{e}{c} A_k^{(1)}, \\ p_k^{(2)} &= \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial k^{(2)}} + \frac{e}{c} A_k^{(2)}. \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Die α bedeuten hier Diracsche Matrizen, $\alpha^{(1)}$ und $\alpha^{(2)}$ sind Matrizenvektoren und A_x, A_y, A_z, A_0 die Komponenten des Viererpotentials.

$$\alpha^{(1)} = (\alpha_x^{(1)} \alpha_y^{(1)} \alpha_z^{(1)}),$$
$$\alpha^{(2)} = (\alpha_x^{(2)} \alpha_y^{(2)} \alpha_z^{(2)}).$$

Die Funktion u hat hier 16 Komponenten, die wir mit $u_{\mu\nu}$ bezeichnen. Die Matrizendifferentialgleichung spaltet sich deswegen in ein System von 16 Differentialgleichungen auf.

Die Matrizen α operieren z. B. folgendermaßen auf der Funktion u:

$$(\alpha_k^{(1)} \psi)_{\mu\nu} = \sum_{\lambda=1}^{4} (\alpha_k^{(1)})_{\mu\lambda}\, \psi_{\lambda\nu}.$$

Die exakte Form der Wechselwirkungsglieder der Partikel [Gleichung (4), zweite Zeile] ist nach dem heutigen Stande der Theorie noch zweifelhaft, da sie aber in den weiteren Rechnungen sowieso herausfallen werden, hat das für unsere Betrachtungen keine Bedeutung.

Ganz allgemein kann man die Breitsche Gleichung auf n Partikel unmittelbar verallgemeinern[1]):

$$\Big\{p_0 + \sum_{a}^{n} \sum_{k=xyz} \alpha_k^{(a)} p_k^{(a)} + c \sum_{a}^{n} m_a \alpha_4^{(a)} + \frac{e^2}{4c}\Big[\sum_{ab}^{n} \sum_{k=xyz} \frac{\alpha_k^{(a)} \alpha_k^{(b)}}{r_{ab}} + \sum_{ab}^{n} \frac{(\alpha^{(a)} r_{ab})\,(\alpha^{(b)} r_{ab})}{r_{ab}^3}\Big]\Big\} u = 0. \tag{7}$$

[1]) G. Breit, l. c. S. 554.

Hier sind:

$$p_0 = -\frac{h}{2\pi i c}\cdot\frac{\partial}{\partial t} + \frac{e}{2c}\sum_a^n A_0^{(a)} + \frac{e}{c}\sum_a^n A^{(a)},$$

$$p_k^{(a)} = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial k^{(a)}} + \frac{e}{c}A_k^{(a)}.$$

r_{ab} bedeutet wieder die gegenseitige Entfernung. $A_0^{(a)}$ ist das von den übrigen Partikeln herrührende skalare Potential am Orte des a-ten Partikels, $A^{(a)}$ ist das skalare, und $A_k^{(a)}$ das Vektorpotential des äußeren Kraftfeldes auch am Orte des a-ten Partikels

$$\frac{e}{2c}\sum_a^n A_0^{(a)} = \frac{e^2}{2c}\sum_{ab}^n \frac{1}{r_{ab}}.$$

Die Funktion u hat hier 4^n Komponenten. Die Matrizendifferentialgleichung (7) können wir deswegen als ein aus 4^n Gleichungen bestehendes Differentialgleichungssystem aufschreiben. Bei der Anwendung der Matrix α auf ψ entstehen die Ausdrücke:

$$(\alpha_k^{a_l}\psi)_{b_1 b_2 \ldots b_n} = \sum_{\lambda=1}^{4} (\alpha_k^{a_l})_{b_l \lambda}\, \psi_{b_1 b_2 \ldots b_{l-1} \lambda b_{l+1} \ldots b_n}.$$

Der elektrische Strom und die elektrische Dichte sind folgendermaßen definiert:

$$j_k^{(a)} = c e\, \bar{\psi}\alpha_k^{(a)}\psi; \tag{8}$$

hier bedeutet k eine der drei Raumkoordinaten und a die betreffende Partikel, zu der die Stromkomponente gehört. Explizit ausgeschrieben hat j die Form:

$$j_k^{(a)} = \sum_1^4 {}_{b_1 b_2 \ldots b_n \lambda}\, \bar{\psi}_{b_1 b_2 \ldots b_n} (\alpha_k^{(a_l)})_{b_l \lambda}\, \psi_{b_1 b_2 \ldots b_{l-1} \lambda b_{l+1} \ldots b_n}.$$

Die Dichte ist

$$n\varrho = n e\, \bar{\psi}\psi = n e \sum_1^4 {}_{b_1 b_2 \ldots b_n}\, \bar{\psi}_{b_1 b_2 \ldots b_n} \psi_{b_1 b_2 \ldots b_n}. \tag{9}$$

Diese Summe besteht aus 4^n Gliedern.

Zu der Gleichung (7) kommen in der Theorie des Kerreffektes zwei Störungsglieder hinzu:

1. Das von dem konstanten elektrischen Felde stammende Glied. Wir nehmen an, daß das Feld in Richtung der z-Achse orientiert ist, sein skalares Potential ist also:

$$A^{(a)} = -E z_{(a)}, \qquad \sum_a^n A^{(a)} = -\sum_a^n E z_{(a)}. \tag{10}$$

2. Das vom Vektorpotential des einfallenden Lichtes herrührende Glied. Die Richtung der Wellennormale sei die y-Achse, und der elektrische Vektor sei in einer in der xz-Ebene liegenden q-Richtung orientiert: also wenn

$$\mathfrak{E}_q \sin 2\pi\nu\left(t-\frac{y}{c}\right) = Q\frac{2\pi\nu}{c}\sin 2\pi\nu\left(t-\frac{y}{c}\right) \tag{11}$$

der elektrische Vektor ist, so ist das entsprechende Vektorpotential

$$A_q = Q\cos 2\pi\nu\left(t-\frac{y}{c}\right).$$

Seine Komponenten parallel der x- und z-Achse sind:

$$\left.\begin{aligned} A_x &= Q\cos\alpha\cos 2\pi\nu\left(t-\frac{y}{c}\right) = a\cos 2\pi\nu\left(t-\frac{y}{c}\right),\\ A_z &= Q\sin\alpha\cos 2\pi\nu\left(t-\frac{y}{c}\right) = b\cos 2\pi\nu\left(t-\frac{y}{c}\right), \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

wobei

$$a = Q\cos\alpha \quad \text{und} \quad b = Q\sin\alpha.$$

(10) und (12) setzen wir in (7) ein, das skalare Potential enthält p_0 und die Vektorpotentiale die p_k.

Die von den Wechselwirkungen der Partikel herrührenden Glieder, welche die konstante elektrische Feldintensität und das Vektorpotential des einfallendes Lichtes nicht enthalten, bezeichnen wir mit P:

$$P = \frac{e^2}{2c}\sum_{ab}\frac{1}{r_{ab}} + \frac{e^2}{4c}\left[\sum_{ab}^{n}\sum_{k=xyz}\frac{\alpha_k^{(a)}\alpha_k^{(b)}}{r_{ab}} + \sum_{ab}^{n}\frac{(\alpha^{(a)}r)\,(\alpha^{(b)}r)}{r_{ab}^3}\right]. \tag{13}$$

Der Operator P wird im weiteren Gange der Rechnung herausfallen. Es bleibt uns also die folgende Differentialgleichung:

$$\left[-\frac{h}{2\pi i c}\frac{\partial}{\partial t} - \frac{e}{c}\sum_{a}^{n}Ez_{(a)} + \sum_{a}^{n}\sum_{k=xyz}\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial k_{(a)}}\alpha_k^{(a)} + c\sum_{a}^{n}m_{(a)}\alpha_4^{(a)} + P\right]u$$

$$= -\left\{\frac{ea}{c}\sum_{a}^{n}\alpha_x^{(a)}\cos 2\pi\nu\left(t-\frac{y}{c}\right) + \frac{eb}{c}\sum_{a}^{n}\alpha_z^{(a)}\cos 2\pi\nu\left(t-\frac{y}{c}\right)\right\}u. \tag{14}$$

Ausgeschrieben ist das ein System von 4^n Differentialgleichungen. Wenn wir in (14) die von dem einfallenden Lichte herrührenden Glieder vernachlässigen, so ist die übrigbleibende Differentialgleichung die des Starkeffektes, deren Eigenwerte und Eigenfunktionen wir als bekannt betrachten. Es seien die:

$$E_s \quad \text{und} \quad u_s = \psi_s e^{\frac{2\pi i}{h}E_s t}, \tag{15}$$

u_s hat hier 4^n Komponenten.

Die vollständige Gleichung (14) integrieren wir mit dem folgenden Ansatz[1]):

$$u_s' = \psi_s e^{\frac{2\pi i}{h} E_s t} + w_s = u_s + w_s. \tag{16}$$

(16) setzen wir in (14) ein, und berücksichtigen, daß ψ_s und E_s die Gleichung, die das Störungsglied des einfallenden Lichtes nicht enthält, befriedigen; damit können wir also unsere Gleichung vereinfachen. Wir können auch diese Glieder vernachlässigen, die ein Produkt aus den w und den Störungsgliedern des einfallenden Lichtes sind. Also:

$$\left\{-\frac{h}{2\pi i c}\frac{\partial}{\partial t} - \frac{e}{c}\sum_a^n E z_{(a)} + \sum_a^n \sum_{k=xyz} \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial k_{(a)}}\alpha_k^{(a)} + c\sum_a^n \alpha_4^{(a)} m_{(a)} + P\right\} w_s$$

$$= -\left\{\frac{ea}{c}\sum_a^n \alpha_x^{(a)} \cos 2\pi\nu\left(t - \frac{y}{c}\right) + \frac{eb}{c}\sum_a^n \alpha_z^{(a)} \cos 2\pi\nu\left(t - \frac{y}{c}\right)\right\} u_s. \tag{17}$$

Infolge des exponentialen Faktors in u_s können wir die rechte Seite der Gleichung (17) folgendermaßen schreiben, wenn wir wegen den kleinen Dimensionen der Molekeln im Verhältnis zur Wellenlänge des Lichtes von den Subtrahenden y/c absehen:

$$-\left\{\frac{ea}{2c}\sum_a^n \alpha_x^{(a)}\left(e^{\frac{2\pi i t}{h}(E_s + h\nu)} + e^{\frac{2\pi i t}{h}(E_s - h\nu)}\right)\right.$$

$$\left. + \frac{eb}{2c}\sum_a^n \alpha_z^{(a)}\left(e^{\frac{2\pi i t}{h}(E_s + h\nu)} + e^{\frac{2\pi i t}{h}(E_s - h\nu)}\right)\right\} \psi_s. \tag{18}$$

Die sich auf w beziehende Differentialgleichung hat die Wurzel

$$w_s = w_s^+ e^{\frac{2\pi i t}{h}(E_s + h\nu)} + w_s^- e^{\frac{2\pi i t}{h}(E_s - h\nu)}; \tag{19}$$

das, in (17) eingesetzt, ergibt:

$$\left\{-\frac{1}{c}(E_s \pm h\nu) - \frac{e}{c}\sum_a^n E z_{(a)} + \sum_a^n \sum_{k=xyz} \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial k^{(a)}}\alpha_k^{(a)} + c\sum_a^n \alpha_4^{(a)} m_{(a)} + P\right\} w_s^{\pm}$$

$$= -\left\{\frac{ea}{2c}\sum_a^n \alpha_x^{(a)} + \frac{eb}{2c}\sum_a^n \alpha_z^{(a)}\right\} \psi_s. \tag{20}$$

Das Gleichungssystem (20) lösen wir so, daß wir das (aus 4^n Komponenten bestehende) $w_s^{\pm}$ nach den Eigenfunktionen der Differentialgleichung des Starkeffektes in Reihe entwickeln:

$$w_s^{\pm} = \sum_{s'} w_{ss'}^{\pm} \psi_{s'}. \tag{21}$$

---

[1]) Das hier benutzte Rechenverfahren ist eine Verallgemeinerung der Schrödingerschen Störungstheorie auf ein aus 4^n Gleichungen bestehendes Differentialgleichungssystem. Vgl. E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **81**, 109, 1926.

Diese Reihen setzen wir in (20) ein und berücksichtigen, daß die $\psi_{s'}$ die Eigenfunktionen des Starkeffektes sind, also:

$$-\sum_{s'}\frac{1}{c}(E_s \pm h\nu - E_{s'})\, w^{\pm}_{ss'}\,\psi_{s'} = -\left\{\frac{e\,a}{2\,c}\sum_a^n \alpha_x^{(a)} + \frac{e\,b}{2\,c}\sum_a^n \alpha_z^{(a)}\right\}\psi_s. \quad (22)$$

Der Operator P ist hier herausgefallen. Was immer für eine Form also das Wechselwirkungsglied auch haben mag, unsere Betrachtungen bleiben richtig; das Wichtige ist nur, daß dieser Operator die von der äußeren Störung herrührenden Glieder nicht enthält.

Gleichung (22) multiplizieren wir mit $\bar{\psi}_{s'}$ und integrieren sie in dem ganzen Konfigurationsraum:

$$\frac{1}{c}(E_s \pm h\nu - E_{s'})\, w^{\pm}_{ss'} = \int\left(\frac{e\,a}{2\,c}\sum_a^n \bar{\psi}_{s'}\alpha_x^{(a)}\psi_s + \frac{e\,b}{2\,c}\sum_a^n \bar{\psi}_{s'}\alpha_z^{(a)}\psi_s\right)d\tau, \quad (23)$$

oder wegen (8):

$$\frac{1}{c}(E_s \pm h\nu - E_{s'})\, w^{\pm}_{ss'} = \int\left(\frac{a}{2\,c^2}\sum_a^n j_x^{(a)} + \frac{b}{2\,c^2}\sum_a^n j_z^{(a)}\right)d\tau. \quad (24)$$

Da aber $\sum_n^a j_x^{(a)} = j_x$ den zu dem Quantensprung (ss') gehörenden und von allen n Partikeln verursachten Strom bedeutet:

$$(E_s \pm h\nu - E_{s'})\, w^{\pm}_{ss'} = \int\left(\frac{a}{2\,c}j_x + \frac{b}{2\,c}j_z\right)d\tau, \quad (25)$$

und mit Rücksicht auf (12):

$$(E_s \pm h\nu - E_{s'})\, w^{\pm}_{ss'} = \frac{Q}{2\,c}\int(j_x\cos\alpha + j_z\sin\alpha)\,d\tau, \quad (26)$$

oder in einer anderen Bezeichnung:

$$(E_s \pm h\nu - E_{s'})\, w^{\pm}_{ss'} = \frac{Q}{2\,c}\int j_q\,d\tau. \quad (27)$$

und da

$$\operatorname{div} j + \frac{\partial\varrho}{\partial t} = 0,$$

also:

$$\operatorname{div} j\,(ss') + 2\pi\nu\,(ss')\,\varrho\,(ss') = 0,$$

und

$$\int\sum_a^n q_{(a)}\operatorname{div} j\,(ss')\,d\tau = -\int j_q\,(ss')\,d\tau \quad (28)$$

ist, können wir (27) auch folgendermaßen schreiben:

$$(E_s \pm h\nu - E_{s'})\, w^{\pm}_{ss'} = \frac{Q}{2\,c}\,2\,\pi\,\nu\,(ss')\,i\int\sum_a^n q_{(a)}\,\varrho\,(ss')\,d\tau. \quad (29)$$

Weil $Q\frac{2\pi\nu}{c} = \mathfrak{E}$ die Amplitude des einfallenden Lichtvektors ist, wird

$$(E_s \pm h\nu - E_{s'})\, w^{\pm}_{ss'} = \frac{\nu(ss')\,i}{2\nu} P_q(ss')\,\mathfrak{E}_q = \frac{\nu(ss')\,i}{2\nu}(P(ss')\,\mathfrak{E}), \qquad (30)$$

wobei:

$$P_q(ss') = \int \sum_a^n q_{(a)}\,\varrho(ss')\,d\tau = \int \psi_s \sum e\,q\,\bar{\psi}_{s'}\,d\tau;$$

aus (30) bekommen wir für $w_{ss'}$:

$$w^{\pm}_{ss'} = \frac{\nu(ss')\,i}{2\nu}\,\frac{(P(ss')\,\mathfrak{E})}{E_s \pm h\nu - E_{s'}}.$$

Das in (21), sodann das erhaltene Resultat in (19), und das wieder in (16) eingesetzt, wird

$$u'_s = \psi_s e^{\frac{2\pi i}{h}E_s t} + \frac{i}{2\nu}\sum_{s'} \nu(ss')\,(P(ss')\,\mathfrak{E})\,\psi_{s'}\left\{\frac{e^{\frac{2\pi i t}{h}(E_s + h\nu)}}{E_s - E_{s'} + h\nu} + \frac{e^{\frac{2\pi i t}{h}(E_s - h\nu)}}{E_s - E_{s'} - h\nu}\right\}. \qquad (31)$$

Das ist die gestörte Eigenfunktion in erster Annäherung. Für das Moment in einer beliebigen P-Richtung bekommen wir nach (31):

$$\int u'_s \sum e\,p\,\bar{u}'_s\,d\tau = \int \psi_s \sum e\,p\,\bar{\psi}_s\,d\tau$$
$$+\frac{i}{2\nu}\sum_{s'} \nu(ss')\,(P(ss')\,\mathfrak{E})\int \psi_{s'} \sum e\,p\,\bar{\psi}_s\,d\tau\left\{\frac{e^{2\pi i\nu t}}{E_s - E_{s'} + h\nu} + \frac{e^{-2\pi i\nu t}}{E_s - E_{s'} - h\nu}\right\}$$
$$-\frac{i}{2\nu}\sum_{s'} \nu(ss')\,(\bar{P}(ss')\,\mathfrak{E})\int \psi_s \sum e\,p\,\bar{\psi}_{s'}\,d\tau\left\{\frac{e^{-2\pi i\nu t}}{E_s - E_{s'} + h\nu} + \frac{e^{2\pi i\nu t}}{E_s - E_{s'} - h\nu}\right\}. \qquad (32)$$

Das vierte Glied, in dem das Quadrat der Korrektion steht, haben wir vernachlässigt. Wir bezeichnen

$$\int \psi_s \sum e\,p\,\bar{\psi}_{s'}\,d\tau \quad \text{mit} \quad P_p(ss') \quad \text{und} \quad \int u'_s \sum e\,p\,\bar{u}'_s\,d\tau$$

ähnlich mit $P'_p(ss)$, dann können wir (32) folgendermaßen schreiben:

$$\int u'_s \sum e\,p\,\bar{u}'_s\,d\tau = P'_p(ss) = P_p(ss)$$
$$+\frac{i}{2\nu}\sum_{s'} \nu(ss')\left\{\frac{P_p(s's)\,(\mathfrak{E}\,P(ss'))}{E_s - E_{s'} + h\nu} - \frac{P_p(ss')\,(\mathfrak{E}\,\bar{P}(s's'))}{E_s - E_{s'} - h\nu}\right\} e^{2\pi i\nu t}$$
$$-\frac{i}{2\nu}\sum_{s'} \nu(ss')\left\{\frac{P_p(ss')\,(\mathfrak{E}\,\bar{P}(ss'))}{E_s - E_{s'} + h\nu} - \frac{P_p(s's)\,(\mathfrak{E}\,P(ss'))}{E_s - E_{s'} - h\nu}\right\} e^{-2\pi i\nu t}. \qquad (33)$$

§ 2. Eine Bemerkung zur Theorie der Heisenberg-Kramersschen Dispersionsformel. Aus (31) bekommen wir das bekannte Analogon der Heisenberg-Kramersschen Dispersionsformel, wenn wir nach Analogie von (32) das Moment nach einer beliebigen p-Richtung berechnen; aber

mit zwei zu verschiedenen Quantenzuständen gehörenden Eigenfunktionen. (Zwecks einer leichteren Bezeichnung schreiben wir statt des einen s ein m und statt des anderen ein n, und summieren nach einem Index k.) Dann ist

$$\delta_{nm} = \int u_n' \sum e p u_m' \, d\tau - P_p(nm)\, e^{-2\pi i \nu(nm) t}$$

$$= -\frac{i}{2\nu h}\left\{\sum_k \left[\nu(nk)\frac{(P(nk)\mathfrak{E})P(km)}{\nu(nk)-\nu} - \nu(mk)\frac{(P(km)\mathfrak{E})P(nk)}{\nu(mk)+\nu}\right] e^{-2\pi i\{\nu(nm)-\nu\}t}\right.$$

$$\left. + \sum_k \left[\nu(nk)\frac{(P(nk)\mathfrak{E})P(km)}{\nu(nk)+\nu} - \nu(mk)\frac{(P(km)\mathfrak{E})P(nk)}{\nu(mk)-\nu}\right] e^{-2\pi i\{\nu(nm)+\nu\}t}\right. \quad (34)$$

δ_{nm} bedeutet hier das von dem eingestrahlten Lichte induzierte Moment. Eine analytisch ganz gleiche Formel hat O. Klein[1]) im Einelektronenproblem hergeleitet.

Wenn die Dimensionen der Molekeln gegenüber der Wellenlänge des einfallenden Lichtes nicht klein sind, muß man auch die Retardierung des Lichtvektors in Betracht ziehen. Das kann man ganz analog durchführen, wie das in der alten Wellenmechanik G. Wentzel[2]) und I. Waller[3]) getan haben. In der Theorie des Kerreffektes scheint die Anbringung dieser Korrektion aber nicht notwendig zu sein.

§ 3. Theorie des Kerreffektes. Berechnung von n_z und n_x. Wir berücksichtigen in (34), daß $\overline{P}(ss') = P(s's)$:

$$P_p'(ss) = P_p(ss) + \Re\,\frac{i}{\nu}\sum_{s'}\nu(ss')\left\{\frac{P_p(s's)(\mathfrak{E}P(ss'))}{E_s - E_{s'} + h\nu}\right.$$

$$\left. - \frac{P_p(ss')(\mathfrak{E}P(s's))}{E_s - E_{s'} - h\nu}\right\} e^{2\pi i \nu t}, \quad (35)$$

wo $\Re$ den realen Teil bedeutet.

$P_p' - P_p$ ist das von dem Licht induzierte Moment; wir bezeichnen es mit M. Wir nehmen an, daß die Energie nach der klassischen Statistik verteilt ist. (Strenggenommen sollte man die Bose-Einsteinsche Statistik anwenden, doch würde das nur eine unbedeutende Korrektur ergeben.)

Das in der Volumeneinheit induzierte Moment ist:

$$M = \frac{N\sum_s M_s e^{-\frac{W_s}{kT}}}{\sum_s e^{-\frac{W_s}{kT}}} = \frac{N\sum_s M_s e^{-\frac{W_s}{kT}}}{S}, \quad (36)$$

---

[1]) O. Klein, ZS. f. Phys. **41**, 407, 1927; siehe auch K. Nikolsky, ebenda **56**, 709, 1929; W. Kroll, ebenda **66**, 69, 1930.

[2]) G. Wentzel, ZS. f. Phys. **43**, 1, 1927; **43**, 779, 1927.

[3]) I. Walter, Nature **155**, 1927; ZS. f. Phys. **51**, 213, 1928.

wobei:

$$S = \sum_s e^{-\frac{W_s}{kT}}.$$

N bedeutet hier die Loschmidtsche Zahl und k die Boltzmannsche Konstante.

Das von dem einfallenden Licht induzierte Moment spalten wir in Komponenten parallel der x- und der z-Achse auf. Das Moment parallel der z-Achse induziert die mit der konstanten Feldintensität parallele Lichtvektorkomponente, also ist in diesem Falle:

$$\left.\begin{aligned} P_z &\neq 0, \quad P_x = P_y = 0, \\ \mathfrak{E}_z &\neq 0, \quad \mathfrak{E}_x = \mathfrak{E}_y = 0. \end{aligned}\right\} \tag{37}$$

Aus (36), (37) und (35) ergibt sich:

$$M_z = \frac{N}{hS\nu} \sum_s e^{-\frac{W_s}{kT}} \sum_{s'}^{\pi} \nu(ss') \left\{ \frac{P_z(ss')\,P_z(s's)}{\nu(ss') + \nu} - \frac{P_z(ss')\,P_z(s's)}{\nu(ss') - \nu} \right\} \Re i \mathfrak{E}_z e^{2\pi i \nu t}, \tag{38}$$

aber

$$-\Re i \mathfrak{E}_z e^{2\pi i \nu t} = \mathfrak{E}_z \sin 2\pi i \nu t = \mathfrak{E}_z. \tag{39}$$

Den Zusammenhang zwischen dem induzierten Moment, der Feldintensität und dem Brechungsexponenten gibt die Formel:

$$\frac{M}{\mathfrak{E}} = \frac{3}{4\pi} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \sim \frac{1}{4\pi}(n^2 - 1). \tag{40}$$

(38) und (39) in (40) eingesetzt, wird

$$\frac{M_z}{\mathfrak{E}_z} = \frac{1}{4\pi}(n_z^2 - 1)$$

$$= -\frac{N}{hS\nu} \sum_s e^{-\frac{W_s}{kT}} \sum_{s'}^{\pi} \nu(ss') \left\{ \frac{P_z(ss')\,P_z(s's)}{\nu(ss') + \nu} - \frac{P_z(ss')\,P_z(s's)}{\nu(ss') - \nu} \right\},$$

wo π die parallelen Komponenten bedeutet.

$$n_z^2 = 1 + \frac{8\pi N}{hS} \sum_s e^{-\frac{W_s}{kT}} \sum_{s'}^{\pi} \frac{\nu(ss')\,P_z(ss')\,P_z(s's)}{\nu^2(ss') - \nu^2}. \tag{41}$$

Das Moment parallel der x-Achse induziert die zum elektrischen Feld senkrechte Lichtvektorkomponente, also ist

$$\begin{aligned} P_x &\neq 0, \quad P_y = P_z = 0, \\ \mathfrak{E}_x &\neq 0, \quad \mathfrak{E}_y = \mathfrak{E}_z = 0 \end{aligned}$$

und

$$n_x^2 = 1 + \frac{8\pi N}{hS} \sum e^{-\frac{W_s}{kT}} \sum_{s'}^{\sigma} \frac{\nu(ss')\,P_x(ss')\,P_x(ss')}{\nu^2(ss') - \nu^2}. \tag{42}$$

Aus (41) und (42) bekommen wir, unter Berücksichtigung, daß

$$n_z - n_x = \frac{n_z^2 - n_x^2}{n_z + n_x} = \frac{1}{2\bar{n}}(n_z^2 - n_x^2)$$

ist, wo $\bar{n}$ den Mittelwert von n_z und n_x bedeutet:

$$n_z - n_x = \frac{4\pi N}{hS\bar{n}} \sum_s e^{-\frac{W_s}{kT}} \left\{ \sum_{s'}^{\pi} \frac{\nu(ss')\, P_z(ss')\, P_z(s's)}{\nu^2(ss') - \nu^2} - \sum_{s'}^{\sigma} \frac{\nu(ss')\, P_x(ss')\, P_x(s's)}{\nu^2(ss') - \nu^2} \right\}. \tag{43}$$

Die von E abhängigen Glieder, also $\nu(ss')$, W_s, S, $P_z(ss')$ und $P_x(ss')$ entwickeln wir in eine Reihe nach E[1]). Das von E unabhängige Glied verschwindet in (43).

$$\begin{aligned}
\nu(ss') &= \nu_0(ss') + E\nu_1(ss') + E^2\nu_2(ss') + \cdots,\\
W_s &= W_{0s} + EW_{1s} + E^2W_{2s} + \cdots,\\
S &= S_0 + ES_1 + E^2S_2 + \cdots,\\
P_z(ss') &= P_{0z}(ss') + EP_{1z}(ss') + E^2P_{2z}(ss') + \cdots,\\
P_x(ss') &= P_{0x}(ss') + EP_{1x}(ss') + E^2P_{2x}(ss') + \cdots
\end{aligned}$$

§ 4. Der lineare Kerreffekt. Die in E linearen Glieder sind die folgenden[2]):

$$\begin{aligned}
n_z - n_x = \frac{4\pi NE}{hS\bar{n}} \sum_s e^{-\frac{W_{0s}}{kT}} \Bigg\{ & -\frac{W_{1s}}{kT}\left[\sum_{s'}^{\pi} \frac{\nu_0(ss')\, P_{0z}(ss')\, P_{0z}(s's)}{\nu_0^2(ss') - \nu^2} - \sum_{s'}^{\sigma} \frac{\nu_0(ss')\, P_{0x}(ss')\, P_{0x}(s's)}{\nu_0^2(ss') - \nu^2}\right]\\
& + \left[\sum_{s'}^{\pi} \frac{\nu_0(ss')\{P_{0s}(ss')P_{1z}(s's) + P_{0z}(s's)P_{1z}(ss')\}}{\nu_0^2(ss') - \nu^2} - \sum_{s}^{\sigma} \frac{\nu_0(ss')\{P_{0x}(ss')\, P_{1x}(s's) + P_{0x}(s's)\, P_{1x}(ss')\}}{\nu_0^2(ss') - \nu^2}\right]\\
& - \left[\sum_{s'}^{\pi} \frac{(\nu_0^2(ss') + \nu^2)\, \nu_1(ss')\, P_{0z}(ss')\, P_{0z}(s's)}{(\nu_0^2(ss') - \nu^2)^2} - \sum_{s'}^{\sigma} \frac{(\nu_0^2(ss') + \nu^2)\, \nu_1(ss')\, P_{0x}(ss')\, P_{0x}(s's)}{(\nu_0^2(ss') - \nu^2)^2}\right] \cdots \Bigg\}.
\end{aligned} \tag{44}$$

In Atomspektren tritt der lineare Starkeffekt nur beim Wasserstoff und bei einigen sehr wasserstoffähnlichen Termen anderer Elemente auf. Die

[1]) R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **45**, 458, 1927.
[2]) R. de L. Kronig, l. c. S. 461.

übrigen Atome sind so symmetrisch gebaut, daß bei ihnen der lineare Effekt unbeobachtbar bleibt. Deswegen kann es bei ihnen auch keinen linearen Kerreffekt geben, weil die mit W_1 und ν_1 multiplizierten Glieder verschwinden und die Störung der Polarisation symmetrisch ist. Der lineare Starkeffekt des Wasserstoffs ist symmetrisch sowohl in den Energie- wie auch in den Frequenzverschiebungen, darum ist ein linearer Kerreffekt auch bei ihm nicht möglich, wie das R. de L. Kronig nachgewiesen hat[1]).

Dipolmolekeln haben nach der Theorie einen linearen Starkeffekt, ausgenommen die $^1\Sigma$-Terme der zweiatomigen Molekeln [bei ihnen verschwindet die lineare Aufspaltung, weil $W_1 = -\frac{\Omega \cdot m}{j(j+1)}\mu$ (Hundscher Fall b), und bei Σ-Termen ist $\Omega = 0$]. Da aber die Grundterme der zweiatomigen Molekeln alle $^1\Sigma$-Terme sind (nur das NO bildet eine Ausnahme), so haben sie keine lineare elektrische Aufspaltung. Mehratomige heteropolare Molekeln müssen aber im allgemeinen nach der Theorie einen linearen Starkeffekt zeigen, der aber wegen der vorher erwähnten Symmetrie der Aufspaltung keinen linearen Kerreffekt verursacht. Bei dem quadratischen Kerreffekt wird indessen eben diese lineare Aufspaltung das größte Glied liefern. Wegen experimenteller Schwierigkeiten ist es aber bis jetzt noch nicht gelungen, das Vorhandensein des linearen Starkeffektes bei Dipolmolekeln zu demonstrieren[2]); doch können wir wegen der vorher erwähnten Tatsachen den linearen Starkeffekt in der Theorie des Kerreffektes nicht vernachlässigen.

In voller Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen haben wir also gefunden, daß es keinen linearen Kerreffekt gibt. Von dieser Regel bilden nur die Kolloide eine Ausnahme[3]), auf die sich aber unsere Betrachtungen nicht mehr beziehen. Die Theorie des Kerreffektes der Kolloide hat S. Procopiu[4]) ausgearbeitet.

---

[1]) R. de L. Kronig, l. c. S. 470. Nach der Diracschen Theorie hat R. Schlapp [Proc. Roy. Soc. London (A) **119**, 313, 1928] den linearen Starkeffekt berechnet, V. Royansky (Phys. Rev. **33**, 1, 1929) hat die Theorie mit Berücksichtigung des Spins, aber nicht nach Dirac entwickelt. Die Messungsresultate von H. Mark u. R. Wierl (ZS. f. Phys. **53**, 526, 1929) bezüglich der Intensitätsdissymmetrie haben auf unsere Betrachtungen keinen Einfluß, da sie sich nicht auf den Fall der natürlichen Anregung beziehen.

[2]) Z. B. Börje Svensson, ZS. f. Phys. **71**, 450, 1931. Der einzige Fall, wo es gelungen ist, das Vorhandensein des Starkeffekts bei einer Molekel experimentell nachzuweisen, ist die der H_2-Molekel, die aber, da sie homöopolar ist, nur einen quadratischen Effekt zeigt [vgl. J. K. L. McDonald, Proc. Roy. Soc. London (A) **123**, 103, 1929; **131**, 146, 1931].

[3]) Z. B. Th. Wereide, ZS. f. Phys. **41**, 857, 1927; dort weitere Literatur.

[4]) S. Procopiu, Ann. de phys. **1**, 285, 1924.

§ 5. Der quadratische Kerreffekt. Die von der Reihenentwicklung herrührenden quadratischen Glieder sind die folgenden[1]):

$$
\begin{aligned}
n_z - n_x = \frac{4\pi N E^2}{h S \bar{n}} \sum e^{-\frac{W_{0s}}{kT}} \Big\{ \Big(\frac{W_{1s}^2}{2k^2T^2} - \frac{W_{2s}}{kT} \Big) \Big[\sum_{s'}^{\pi} \frac{\nu_0(ss') P_{0z}(s's) P_{0z}(ss')}{\nu_0^2(ss') - \nu^2} - \sum_{s'}^{\sigma} \cdots \Big] \\
- \frac{W_{1s}}{kT} \Big[\sum_{s'}^{\pi} \frac{\nu_0(ss') \{ P_{0z}(ss') P_{1s}(s's) + P_{0z}(s's) P_{1z}(ss') \}}{\nu_0^2(ss') - \nu^2} - \sum_{s'}^{\sigma} \cdots \Big] \\
+ \frac{W_{1s}}{kT} \Big[\sum_{s'}^{\pi} \frac{(\nu_0^2(ss') + \nu^2)^2 \nu_1(ss') P_{0z}(ss') P_{0z}(s's)}{(\nu_0^2(ss') - \nu^2)^2} - \sum_{s'}^{\sigma} \cdots \Big] \\
+ \Big[\sum_{s'}^{\pi} \frac{\nu_0(ss') \{ P_{1z}(ss') P_{1s}(s's) + P_{0z}(ss') P_{2s}(s's) + P_{0z}(s's) P_{2s}(ss') \}}{\nu_0^2(ss') - \nu^2} - \sum_{s'}^{\sigma} \cdots \Big] \\
- \Big[\sum_{s'}^{\pi} \frac{(\nu_0^2(ss') + \nu^2) \nu_1(ss') \{ P_{0z}(ss') P_{1s}(s's) + P_{0z}(s's) P_{1s}(ss') \}}{(\nu_0^2(ss') - \nu^2)^2} - \sum_{s'}^{\sigma} \cdots \Big] \\
- \Big[\sum_{s'}^{\pi} \frac{(\nu_0^2(ss') + \nu^2) \nu_2(ss') P_{0z}(ss') P_{0z}(s's)}{(\nu_0^2(ss') - \nu^2)^2} - \sum_{s'}^{\sigma} \cdots \Big] \\
+ \Big[\sum_{s'}^{\pi} \frac{\nu_0(ss') (\nu_0^2(ss') + 3\nu^2) \nu_1^2(ss') P_{0z}(ss') P_{0z}(s's)}{(\nu_0^2(ss') - \nu^2)^3} - \sum_{s'}^{\sigma} \cdots \Big] \Big\}. \qquad (45)
\end{aligned}
$$

Die explizite nicht ausgeschriebenen zweiten Glieder sind den ersten ganz analog, mit dem Unterschied, daß x-Komponenten statt der z-Komponenten stehen. Die Formel (45) vergleichen wir mit der nach der Langevin-Born-Gansschen Orientierungstheorie hergeleiteten klassischen Formel[2]):

$$
\begin{aligned}
n_z - n_x = \frac{3\pi N E^2}{\bar{n}} \Big\{ \frac{1}{45} \frac{1}{kT} [(a_1 - a_2)(b_1 - b_2) + (a_2 - a_3)(b_2 - b_3) \\
+ (a_3 - a_1)(b_3 - b_1)] + \frac{1}{45} \frac{1}{k^2T^2} [(\mu_1^2 - \mu_2^2)(b_1 - b_2) \\
+ (\mu_2^2 - \mu_3^2)(b_2 - b_3) + (\mu_3^2 - \mu_1^2)(b_3 - b_1)] \Big\}. \qquad (46)
\end{aligned}
$$

Hier ist das erste das Anisotropie-, das zweite das Dipolglied. a_1, a_2 und a_3 sind die statischen und b_1, b_2 und b_3 die optischen Polarisierbarkeiten der Molekeln, auf ein molekelfestes Koordinatensystem bezogen, das wir gleich so annehmen, daß die optischen Polarisierbarkeiten auf die Hauptachsen transformiert sind. μ_1, μ_2 und μ_3 sind die Projektionen des Dipolmoments auf die einzelnen Koordinatenachsen. Die Bedeutung der übrigen Buchstaben ist dieselbe wie in den bisherigen Formeln. Die Wichtigkeit der

[1]) R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **47**, 702, 1928.

[2]) Z. B. E. Marx, Handbuch der Radiologie VI, Artikel von P. Debye, S. 754; Geiger-Scheel, Handb. d. Phys. XXI, Artikel von G. Szivessy, S. 756.

obigen Formel besteht darin, daß die optische Polarisierbarkeit auch in der klassischen Dispersionsformel und in der Depolarisationsformel vorkommt[1]):

$$n^2 - 1 = 4\pi N \frac{b_1 + b_2 + b_3}{3} \text{ die Dispersionsformel} \tag{47}$$

und $$\frac{10\,\Delta}{6 - 7\,\Delta} = \frac{(b_1 - b_2)^2 + (b_2 - b_3)^2 + (b_3 - b_1)^2}{(b_1 + b_2 + b_3)^2} \text{ die Depolarisationsformel.} \tag{48}$$

Δ bedeutet hier die Depolarisation I_p/I_s. Also haben wir drei Gleichungen für drei Unbekannte, aus denen die optischen Polarisierbarkeiten berechenbar sind.

Die Frage ist nur jetzt, inwiefern die quantenmechanische Formel mit der klassischen korrespondiert, und speziell, was die quantenmechanische Bedeutung der nach dieser berechneten optischen Polarisierbarkeiten ist.

Die molekulare Orientierungstheorie hat in der Theorie des Kerreffektes nur die Veränderung der Energie im elektrischen Felde berücksichtigt; dem entspricht die erste Zeile der Formel (45).

Wir betrachten zuerst das zweite Glied:

$$-\frac{4\pi N E^2}{h S \bar{n}} \sum_s e^{-\frac{W_{0s}}{kT}} \left\{ \frac{W_{2s}}{kT} \sum_{s'}^{\pi} \frac{\nu_0(ss')\, P_{0z}(ss')\, P_{0z}(s's)}{\nu_0^2(ss') - \nu^2} - \sum_{s'}^{o} \frac{\nu_0(ss')\, P_{0x}(ss')\, P_{0x}(s's)}{\nu_0^2(ss') - \nu^2} \right\}. \tag{49}$$

Statt s schreiben wir jetzt explizite die Quantenzahlen hin. Es bezeichne n die inneren Elektronenniveaus und die Oszillationen charakterisierenden Quantenzahlen, j die Rotationen [die Rotation der asymmetrischen Molekel charakterisieren zwei Quantenzahlen[2])], m die magnetische Quantenzahl, und wir berücksichtigen[3]):

$$W_{2s} = -\sum_{n'j'} \frac{P_{0z}\binom{njm}{n'j'm} P_{0z}\binom{n'j'm}{njm}}{h\,\nu_0\binom{nj}{n'j'}} = -\frac{1}{2}\alpha_z(njm), \tag{50}$$

wo α_z die quantenmechanische Formel für die in der z-Richtung genommene statische Polarisierbarkeit und[4])

$$\frac{1}{h} \sum_{n'j'}^{\pi} \frac{\nu_0\binom{nj}{n'j'} P_{0z}\binom{njm}{n'j'm} P_{0z}\binom{n'j'm}{njm}}{\nu_0^2\binom{nj}{n'j'} - \nu^2} = \frac{1}{2}\beta_z(njm) \tag{51}$$

[1]) Z. B. E. Marx, Handbuch der Radiologie VI, S. 766 und 786.

[2]) H. A. Kramers u. G. P. Ittmann, ZS. f. Phys. **53**, 553, 1929; **58**, 217, 1929; **60**, 663, 1930. Eine zusammenfassende Darstellung der Frage der mehratomigen Molekeln ist bei D. M. Dennison, Rev. Mod. Phys. **3**, 280, 1931 zu finden.

[3]) Z. B.: M. Born u. P. Jordan, Elementare Quantenmechanik, S. 217.

[4]) Folgt aus der Dispersionsformel.

die quantenmechanische Formel für die optische Polarisierbarkeit ist. Eine ähnliche Bedeutung hat $\beta_z(njm)$. Setzen wir (50) und (51) in (49) ein:

$$\frac{\pi N E^2}{S\bar{n}} \sum_{njm} e^{\frac{W_0(nj)}{kT}} \frac{1}{kT} \{\alpha_x(njm)\beta_x(njm) - \alpha_z(njm)\beta_z(njm)\}, \quad (52)$$

so können wir aus der Form dieses Ausdruckes sehen, daß er mit dem Anisotropieglied der klassischen Theorie korrespondiert. Doch müssen wir zwecks anschaulicher Darstellung der Korrespondenz mit dem entsprechenden Gliede von (46) statt des raumfesten Koordinatensystems ein molekelfestes einführen.

In (51) können wir, weil neben den Elektronenfrequenzen die Rotationsfrequenzen vernachlässigbar klein sind, und weil man den Kerreffekt bis jetzt sowieso nur außerhalb der Absorptionsstreifen beobachtet hat, statt $\nu\binom{nj}{n'j'}$ mit großer Annäherung $\nu\binom{n}{n'}$ schreiben; also

$$\beta_z(njm) = \frac{1}{h}\sum_{n'} \frac{2\nu_0\binom{n}{n'}}{\nu_0^2\binom{n}{n'} - \nu^2} \sum_{j'} P_{0z}\binom{njm}{n'j'm} P_{0z}\binom{n'j'm}{njm}. \quad (53)$$

Die Eigenfunktionen der Molekeln können wir annähernd in das Produkt der Eigenfunktionen der Elektronenniveaus, der Oszillationen und der Rotationen aufspalten:

$$\psi = f_\lambda \omega_\nu \Theta_m^j.$$

Es sei noch $f_\lambda \omega_\nu = F_n$, wo f_λ die Eigenfunktion der Elektronenniveaus, ω_ν diejenige der Oszillationen und Θ_m^j diejenige der Rotationen bedeutet; dann ist mit diesen Bezeichnungen:

$$P_{0z}\binom{njm}{n'j'm} = \int\int F_n \Theta_m^j \sum e z F_{n'} \Theta_m^{j'} d\tau\, d\omega. \quad (54)$$

Da von z-Komponenten die Rede ist, ist $m = m'$. Also ändert sich m nicht. Diesen Ausdruck müssen wir jetzt auf ein molekelfestes Koordinatensystem transformieren. Die Achsen der beiden Systeme beziehen wir aufeinander mit den folgenden Richtungskosinus:

	x	y	z
$\bar{x}$	φ_{11}	φ_{12}	φ_{13}
$\bar{y}$	φ_{21}	φ_{22}	φ_{23}
$\bar{z}$	φ_{31}	φ_{32}	φ_{33}

Hier bedeuten xyz das raumfeste und $\bar{x}\bar{y}\bar{z}$ das molekelfeste Koordinatensystem.

$\sum ez$ schreiben wir folgendermaßen in dem neuen System:

$$\sum ez = \varphi_{13}\sum e\bar{x} + \varphi_{23}\sum e\bar{y} + \varphi_{33}\sum e\bar{z} + \varphi_{13}\mu_1 + \varphi_{23}\mu_2 + \varphi_{33}\mu_3,$$

wobei μ_1, μ_2 und μ_3 die Komponenten des konstanten Dipolmoments der Molekel sind.

Den Ausdruck für $\sum ez$ setzen wir in (54) ein, und berücksichtigen, daß F_n nur eine Funktion von $\bar{x}\bar{y}\bar{z}$ ist, dagegen Θ_m^j nur eine Funktion der die Lage der Molekel bestimmenden Winkel.

$$P_{0z}\binom{njm}{n'j'm} = \int\Theta_m^j\varphi_{13}\Theta_m^{j'}d\omega\cdot\int F_n\sum e\bar{x}F_{n'}d\tau$$
$$+\int\Theta_m^j\varphi_{23}\Theta_m^{j'}d\omega\cdot\int F_n\sum e\bar{y}F_{n'}d\tau + \int\Theta_m^j\varphi_{33}\Theta_m^{j'}d\omega\cdot\int F_n\sum e\bar{z}F_{n'}d\tau$$
$$+\int\Theta_m^j\varphi_{13}\Theta_m^{j'}d\omega\cdot\mu_1\int F_nF_{n'}d\tau + \int\Theta_m^j\varphi_{23}\Theta_m^{j'}d\omega\cdot\mu_2\int F_nF_{n'}d\tau$$
$$+\int\Theta_m^j\varphi_{33}\Theta_m^{j'}d\omega\cdot\mu_3\int F_nF_{n'}d\tau. \qquad (55)$$

Die $\mu\int F_nF_{n'}d\tau$ werden nur dann von Null verschieden sein, wenn $n = n'$, dann verschwindet aber in (53) $\nu\binom{n}{n'}$ im Zähler, in diesem Falle ist es aber nicht mehr gerechtfertigt, die Rotationsfrequenzen zu vernachlässigen, also müssen wir die Formel (51) statt der nur angenähert gültigen (53) anwenden. Diese Quantensprünge entsprechen den ultraroten reinen Rotationsbanden; weil aber die Wirkung dieser Banden auf die im sichtbaren Spektrum gemessenen Dispersionserscheinungen gering ist, können wir sie im allgemeinen vernachlässigen. In einem besonderen Falle haben M. Born und P. Jordan[1]) die Wirkung dieser Glieder berechnet.

Es bleiben also die ersten zwei Zeilen von (55) übrig.

Die Ausdrücke $\int\Theta_m^j\varphi\Theta_m^{j'}d\omega$ sind hier nach der Bedeutung der Eigenfunktionen gewisse Mittelwerte vom Richtungskosinus φ, der annähernd dem Richtungskosinus desjenigen Winkels gleich sein wird, den die mit der entsprechenden molekelfesten Achse parallele Polarisation mit den Koordinatenachsen einschließt; wenn wir die Orientierung der Molekel im Felde nach der alten Quantentheorie berechnen, bezeichnen wir diese Mittelwerte mit $\bar{\varphi}(m)$.

Die Ausdrücke $\int F_n\sum e\bar{x}F_{n'}d\tau$, welche die auf ein molekelfestes Koordinatensystem bezogene Polarisation bedeuten, bezeichnen wir mit p_1, p_2 und p_3. Dann bekommen wir für (55):

$$P_{0z}\binom{njm}{n'j'm} = \bar{\varphi}_{13}\binom{jm}{j'm}p_1\binom{n}{n'} + \bar{\varphi}_{23}\binom{jm}{j'm}p_2\binom{n}{n'} + \bar{\varphi}_{33}\binom{jm}{j'm}p_3\binom{n}{n'}. \qquad (56)$$

[1]) l. c. S. 259.

Das setzen wir in (53) ein:

$$\beta_z(njm) = \frac{1}{h}\sum_{n'} \frac{2\nu_0\binom{n}{n'}p_1\binom{n}{n'}p_1\binom{n'}{n}}{\nu_0^2\binom{n}{n'}-\nu^2} \sum_{j'} \bar{\varphi}_{13}\binom{jm}{j'm}\bar{\varphi}_{13}\binom{j'm}{jm}$$

$$+\frac{1}{h}\sum_{n'} \frac{2\nu_0\binom{n}{n'}p_2\binom{n}{n'}p_2\binom{n'}{n}}{\nu_0^2\binom{n}{n'}-\nu^2} \sum_{j'} \bar{\varphi}_{23}\binom{jm}{j'm}\bar{\varphi}_{23}\binom{j'm}{jm}$$

$$+\frac{1}{h}\sum_{n'} \frac{2\nu_0\binom{n}{n'}p_3\binom{n}{n'}p_3\binom{n'}{n}}{\nu_0^2\binom{n}{n'}-\nu^2} \sum_{j'} \bar{\varphi}_{33}\binom{jm}{j'm}\bar{\varphi}_{33}\binom{j'm}{jm}$$

$$+\frac{1}{h}\sum_{n'} \frac{2\nu_0\binom{n}{n'}p_1\binom{n}{n'}p_2\binom{n'}{n}}{\nu_0^2\binom{n}{n'}-\nu^2} \sum_{j'} \bar{\varphi}_{13}\binom{jm}{j'm}\bar{\varphi}_{23}\binom{j'm}{jm}$$

$$+\frac{1}{h}\sum_{n'} \frac{2\nu_0\binom{n}{n'}p_1\binom{n}{n'}p_3\binom{n'}{n}}{\nu_0^2\binom{n}{n'}-\nu^2} \sum_{j'} \bar{\varphi}_{13}\binom{jm}{j'm}\bar{\varphi}_{33}\binom{j'm}{jm}$$

$$+\frac{1}{h}\sum_{n'} \frac{2\nu_0\binom{n}{n'}p_2\binom{n}{n'}p_1\binom{n'}{n}}{\nu_0^2\binom{n}{n'}-\nu^2} \sum_{j'} \bar{\varphi}_{23}\binom{jm}{j'm}\bar{\varphi}_{13}\binom{j'm}{jm}$$

$$+\frac{1}{h}\sum_{n'} \frac{2\nu_0\binom{n}{n'}p_2\binom{n}{n'}p_3\binom{n'}{n}}{\nu_0^2\binom{n}{n'}-\nu^2} \sum_{j'} \bar{\varphi}_{23}\binom{jm}{j'm}\bar{\varphi}_{33}\binom{j'm}{jm}$$

$$+\frac{1}{h}\sum_{n'} \frac{2\nu_0\binom{n}{n'}p_3\binom{n}{n'}p_1\binom{n'}{n}}{\nu_0^2\binom{n}{n'}-\nu^2} \sum_{j'} \bar{\varphi}_{33}\binom{jm}{j'm}\bar{\varphi}_{13}\binom{j'm}{jm}$$

$$+\frac{1}{h}\sum_{n'} \frac{2\nu_0\binom{n}{n'}p_3\binom{n}{n'}p_2\binom{n'}{n}}{\nu_0^2\binom{n}{n'}-\nu^2} \sum_{j'} \bar{\varphi}_{33}\binom{jm}{j'm}\bar{\varphi}_{23}\binom{j'm}{jm}. \quad (57)$$

Bei zweiatomigen Molekeln können wir leicht beweisen, daß diese Glieder, in denen p mit zwei verschiedenen Indizes vorkommen, bei entsprechender Wahl des Koordinatensystems verschwinden, weil bei ihnen ein Quantensprung, bei dem sich die Elektronenquantenzahl nicht ändert, nur ein Moment parallel zu der die zwei Kerne verbindenden Achse und einer, bei dem sie sich mit ± 1 ändert, nur ein Moment senkrecht darauf induziert. Also wenn wir nach n summieren, verschwindet in jedem bilinearen Gliede der eine Faktor. Ganz analoge Verhältnisse liegen auch bei mehratomigen Molekeln vor; bei entsprechender Wahl des Koordinatensystems verschwinden die bilinearen Glieder. Die bleibenden Glieder, welche die Ausdrücke der optischen Polarisierbarkeit in einem molekelfesten Koordinatensystem sind, bezeichnen wir mit β_1, β_2 und β_3. Also ist

$$\beta_z(njm) = \beta_1 \sum_{j'} \overline{\varphi}_{13}\binom{jm}{j'm}\overline{\varphi}_{13}\binom{j'm}{jm} + \beta_2 \sum_{j'} \overline{\varphi}_{23}\binom{jm}{j'm}\overline{\varphi}_{23}\binom{j'm}{jm} + \beta_3 \sum_{j'} \overline{\varphi}_{33}\binom{jm}{j'm}\overline{\varphi}_{33}\binom{j'm}{jm}, \tag{58}$$

wobei $j' = j, j \pm 1$.

Ganz analog können wir β_x umändern, nur müssen wir in Betracht ziehen, daß hier die $m' = m \pm 1$-Auswahlregel gilt:

$$\beta_x(njm) = \beta_1 \sum_{j'm'} \overline{\varphi}_{11}\binom{jm}{j'm'}\overline{\varphi}_{11}\binom{j'm'}{jm} + \beta_2 \sum_{j'm'} \overline{\varphi}_{21}\binom{jm}{j'm'}\overline{\varphi}_{21}\binom{j'm'}{jm} + \beta_3 \sum_{j'm'} \overline{\varphi}_{31}\binom{jm}{j'm'}\overline{\varphi}_{31}\binom{j'm'}{jm}. \tag{59}$$

Die Transformation der statischen Polarisation auf ein molekelfestes Koordinatensystem ist ganz analog[1]):

$$\alpha_z(njm) = \alpha_1 \sum_{j'} \overline{\varphi}_{13}\binom{jm}{j'm}\overline{\varphi}_{13}\binom{j'm}{jm} + \alpha_2 \sum_{j'} \overline{\varphi}_{23}\binom{jm}{j'm}\overline{\varphi}_{23}\binom{j'm}{jm} + \alpha_3 \sum_{j'} \overline{\varphi}_{33}\binom{jm}{j'm}\overline{\varphi}_{33}\binom{j'm}{jm}. \tag{60}$$

Die Glieder, in denen $n = n' = 0$ ist, und die deswegen das Quadrat des Dipolelementes enthalten, können wir ganz analog wie in der Theorie der Dielektrizitätskonstanten zum Dipolglied hinüberziehen. Wenn wir (58),(59) und (60) in (52) einsetzen, und die oben gegebene Deutung der $\overline{\varphi}$ als angenäherte Richtungskosinus berücksichtigen, so können wir sehen, daß die Bedeutung der Summation nach m und j angenähert darin

[1]) Die optische und die statische Polarisierbarkeit sind mit großer Annäherung simultan auf Hauptachsen transformierbar. Übrigens möchte auch die Berücksichtigung der übrigen Glieder nichts an unserem Resultat ändern, da diese während der Rechnung sowieso heraustallen würden.

besteht, daß wir die Projektion der statischen Polarisierbarkeit auf die z-Achse mit der Projektion der optischen Polarisierbarkeit auf die z-Achse multiplizieren und dann über die verschiedenen Einstellungen der Molekel relativ zum raumfesten Koordinatensystem summieren. (Summieren nach m und j.) Im zweiten Gliede multiplizieren wir die Projektion der statischen Polarisierbarkeit auf die z-Achse mit der Projektion der optischen Polarisierbarkeit auf die x-Achse und summieren wieder. Von n genügt es, einen einzigen Wert in Betracht zu ziehen, weil im allgemeinen nur das von einem Grundzustand ausgehende Bandensystem die Doppelbrechung verursacht. Wenn wir noch die Summen durch Integrationen ersetzen, so reduziert sich unsere Aufgabe aut ein mit dem in der klassischen Theorie schon gelösten Problem ganz analoges, dessen Ergebnis das folgende ist:

$$\int (\alpha_1 \varphi_{13}^2 + \alpha_2 \varphi_{23}^2 + \alpha_3 \varphi_{33}^2)(\beta_1 \varphi_{13}^2 + \beta_2 \varphi_{23}^2 + \beta_3 \varphi_{33}^2)\, d\Omega$$
$$= [\tfrac{2}{15}(\alpha_1\beta_1 + \alpha_2\beta_2 + \alpha_3\beta_3) + \tfrac{1}{15}(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)(\beta_1 + \beta_2 + \beta_3)]\,\pi^2. \quad (61)$$

Das ist also annähernd gleich $\sum_{jm} e^{-\frac{W_0(j)}{kT}} \alpha_z(njm)\beta_z(njm)$. Zur Durchführung der Integration drücken wir die φ am einfachsten durch die Eulerschen Winkel aus. $d\Omega$ bedeutet hier ein Element aller möglichen Einstellungen des beweglichen Koordinatensystems; in Eulerschen Winkeln: $d\Omega = \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi\, d\psi$. Ganz analog berechnen wir $\sum_{jm} e^{-\frac{W_0(j)}{kT}} \alpha_z(njm)\,\beta_x(njm)$:

$$\int (\alpha_1 \varphi_{13}^2 + \alpha_2 \varphi_{23}^2 + \alpha_3 \varphi_{33}^2)(\beta_1 \varphi_{11}^2 + \beta_2 \varphi_{21}^2 + \beta_3 \varphi_{31}^2)\, d\Omega$$
$$= -[\tfrac{1}{15}(\alpha_1\beta_1 + \alpha_2\beta_2 + \alpha_3\beta_3) - \tfrac{2}{15}(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)(\beta_1 + \beta_2 + \beta_3)]\,\pi^2. \quad (62)$$

(61) und (62) setzen wir in (52) ein, wo wir von der im Nenner stehenden Zustandssumme S nur die nullte Annäherung behalten (wie leicht zu rechtfertigen, verschwindet die erste Näherung, und die zweite, in eine Reihe entwickelt, gibt nur Glieder noch höherer Ordnung). Die Summation nach n lassen wir weg, da im allgemeinen nur ein Grundzustand den Kerreffekt verursacht. Analog behandeln wir die nullte Näherung von S im Nenner, die Summe ersetzen wir auch hier durch ein Integral, dann fällt der exponentielle Faktor gegen den entsprechenden Faktor im Zähler heraus und als Resultat der Integration bleibt π^2. Also wird

$$\frac{\pi N E^2}{\bar{n}} \frac{1}{kT} \left\{ \frac{3}{15}(\alpha_1\beta_1 + \alpha_2\beta_2 + \alpha_3\beta_3) - \frac{1}{15}(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)(\beta_1 + \beta_2 + \beta_3) \right\},$$

oder umgeordnet:

$$\frac{3\pi N E^2}{\bar{n}} \frac{1}{45} \frac{1}{kT} [(\alpha_1 - \alpha_2)(\beta_1 - \beta_2) + (\alpha_2 - \alpha_3)(\beta_2 - \beta_3) + (\alpha_3 - \alpha_1)(\beta_3 - \beta_1)]. \quad (63)$$

Das ist ganz analog dem ersten Gliede der Formel (46), also dem Anisotropiegliede, mit dem Unterschied, daß hier statt der Polarisierbarkeiten deren quantenmechanische Ausdrücke stehen. Ganz analog können wir das erste Glied der Formel (45) behandeln. Dieses wird, explizit ausgeschrieben:

$$\frac{4\pi N E^2}{h S \bar{n}} \sum_{n j m} e^{-\frac{W_0(nj)}{kT}} \frac{W_1^2(njm)}{2k^2T^2} \left\{ \sum_{n'j'}^{\pi} \frac{\nu_0\binom{nj}{n'j'} P_{0z}\binom{njm}{n'j'm} P_{0z}\binom{n'j'm}{njm}}{\nu_0^2\binom{nj}{n'j'} - \nu^2} \right.$$
$$\left. - \sum_{n'j'm'}^{\sigma} \frac{\nu_0\binom{nj}{n'j'} P_{0x}\binom{njm}{n'j'm'} P_{0x}\binom{n'j'm'}{njm}}{\nu_0^2\binom{nj}{n'j'} - \nu^2} \right\}. \qquad (64)$$

$W_1(njm)$ ist hier die Termverschiebung bei dem linearen Starkeffekt. Bei zweiatomigen Molekeln ist $W_1(njm)$ gleich $-\frac{\Omega m}{j(j+1)} \cdot \mu$ im Hundschen Falle a[1]), und $-\frac{\Lambda m}{j(j+1)} \mu$ im Hundschen Falle b. Die Bedeutung der Quantenzahlen ist hier die folgende: Λ ist die Projektion der azimutalen Quantenzahl der Elektronen auf die die Kerne verbindende Gerade, $\Omega = \Lambda + S$, wo S die Spinquantenzahl bedeutet; j ist die dem totalen Impulsmoment der Molekel entsprechende Quantenzahl, im Falle a ist $j = \Omega, \Omega+1, \Omega+2 \ldots$ und im Falle b $j = \Lambda, \Lambda+1, \Lambda+2, \ldots$; m ist die magnetische Quantenzahl und μ das konstante Dipolmoment der Molekel. Korrespondenzmäßig haben diese Formeln die folgende Bedeutung: Im Falle a bedeutet Ω/j den Kosinus des Winkels, den die zwei Kerne verbindende Gerade und die Achse der j miteinander einschließen, $\frac{\Omega}{j}\mu$ ist also die Projektion des Dipolmoments auf diese Achse; m/j bedeutet den Kosinus des von der Richtung des Vektors j und der z-Achse eingeschlossenen Winkels. Also bedeutet endlich $\frac{\Omega m}{j(j+1)}\mu \sim \frac{\Omega m}{j^2}\mu$ die Projektion des Dipolmoments auf die z-Achse, das wir mit μ_z bezeichnen. Im Falle b ist die Deutung der Formel ganz analog. Auch bei mehratomigen Molekeln ist die korrespondenzmäßige Deutung von $W_1(njm)$ ganz ähnlich.

Wir können also (64) folgendermaßen schreiben:

$$\frac{\pi N E^2}{S \bar{n}} \sum_{n j m} e^{-\frac{W_0(nj)}{kT}} \frac{1}{k^2T^2} \{\mu_z^2(njm)\beta_x(njm) - \mu_x^2(njm)\beta_z(njm)\}. \qquad (65)$$

[1]) F. Hund, ZS. f. Phys. **36**, 657, 1926.

Die Transformation dieser Formel auf ein molekelfestes Koordinatensystem entspricht ganz der analogen Transformation der Formel (52), nur steht hier statt der statischen Polarisierbarkeit das Quadrat des Dipolmoments. Bezeichnen wir noch die Komponenten des Dipolmoments im molekelfesten Koordinatensystem mit μ_1, μ_2 und μ_3, so ist die transformierte Form von (65):

$$\frac{3\pi N E^2}{n}\,\frac{1}{45}\,\frac{1}{k^2T^2}\,[(\mu_1^2-\mu_2^2)(\beta_1-\beta_2)+(\mu_2^2-\mu_3^2)(\beta_2-\beta_3)+(\mu_3^2-\mu_1^2)(\beta_3-\beta_1)], \quad (66)$$

und das ist ganz analog dem zweiten Gliede der ersten Zeile der Formel (46), d. i. dem Dipolglied, nur daß hier wieder statt der Polarisierbarkeiten deren quantenmechanische Ausdrücke stehen. Damit haben wir also vollständig bewiesen, daß die erste Zeile der Formel (45) mit der nach der molekularen Orientierungstheorie abgeleiteten Formel korrespondiert.

Wenn aber schon bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Elektronen- oder Oszillationsniveaus merklich angeregt sind, so können wir die Summation nach n nicht mehr weglassen: dann fällt auch der exponentielle Faktor im Zähler nicht mehr gegen den des Nenners heraus, so daß wir endlich die folgende halbklassische Formel erhalten:

$$\begin{aligned}
&\frac{3\pi^3 N E^2}{S_0\, n}\sum_n e^{-\frac{W_0(n)}{kT}}\Big[\frac{1}{45}\,\frac{1}{kT}\,\{(\alpha_1(n)-\alpha_2(n))(\beta_1(n)-\beta_2(n))\\
&\quad+(\alpha_2(n)-\alpha_3(n))(\beta_2(n)-\beta_3(n))+(\alpha_3(n)-\alpha_1(n))(\beta_3(n)-\beta_1(n))\}\\
&\quad+\frac{1}{45}\,\frac{1}{k^2T^2}\,\{(\mu_1^2(n)-\mu_2^2(n))(\beta_1(n)-\beta_2(n))\\
&\quad+(\mu_2^2(n)-\mu_3^2(n))(\beta_2(n)-\beta_3(n))+(\mu_3^2(n)-\mu_1^2(n))(\beta(n)-\beta_1(n))\}, \quad (67)
\end{aligned}$$

wobei jetzt die $\alpha(n)$, $\beta(n)$ und $\mu(n)$ die einem Quantenzustand zugeordneten Polarisierbarkeiten und Dipolmomente sind. Diese Formel ist also in den Fällen zu benutzen, in denen die klassische Formel versagt. Besonders die Oszillationsniveaus werden häufig so nahe beieinander liegen, daß schon bei gewöhnlicher Temperatur die höheren Niveaus bemerkbar angeregt sein können. Doch kann dieser Fall auch bei den Elektronenniveaus vorkommen, wie das schon bei zweiatomigen Molekeln das Beispiel des NO zeigt. Unsere Aufgabe ist jetzt, zu bestimmen, von welcher Größenordnung die übrigen Glieder der Formel (45) sind, und inwiefern man sie vernachlässigen kann. Wir vergleichen zuerst die beiden Glieder der ersten Zeile, das Anisotropie- und das Dipolglied. Es bezeichne P im allgemeinen die Polarisation, ν die Frequenz, und wir nehmen an, daß

das Dipolmoment von gleicher Größenordnung wie die Polarisation sei. Dann ist also das Verhältnis des Dipolgliedes zu dem Anisotropieglied:

$$\frac{\frac{P^2}{2k^2T^2}}{\frac{P^2}{kT \cdot h\nu}} = \frac{h\nu}{2kT} \sim 40,$$

wenn wir für ν die Frequenz der Na-D-Linie einsetzen. Dies Resultat stimmt mit der Erfahrung gut überein.

Wenn wir analog dem Anisotropieglied die zweite und die dritte Zeile von (45) gegenüberstellen, so finden wir, daß sie von der gleichen Größenordnung sind; aber hier müssen wir berücksichtigen, daß die zweite Zeile mit P_1 und die dritte mit ν_1 multipliziert ist, und diese sind selbst Differenzen von zwei Gliedern:

$$P_{1s}(ss') = -\frac{1}{h}\sum_{s''}\left(\frac{P_{0s}(ss'')\,P_{0s}(s''s')}{\nu_0(ss'')} - \frac{P_{0s}(ss'')\,P_{0s}(s''s')}{\nu_0(s''s')}\right),$$

$$\nu_1(ss') = \frac{W_{1s} - W_{1s'}}{h}.$$

Das Verhältnis des Anisotropiegliedes zu der vierten, fünften, sechsten und siebenten Zeile ist

$$\frac{\frac{1}{kT}\,\frac{1}{h}\,\frac{P^4}{\nu^2}}{\frac{1}{h^2}\,\frac{P^4}{\nu^3}} = \frac{h\nu}{kT} \sim 10^2,$$

da nach der Störungsmechanik

$$\nu_2(ss') = \frac{W_{2s} - W_{2s'}}{h},$$

und $P_2(ss')$ von der Größenordnung $\frac{P^3}{h^2\nu^2}$ ist.

Diese Glieder können wir also (abgesehen von besonderen Verhältnissen, von denen später die Rede sein wird) vernachlässigen.

Im Falle einer Dipolmolekel spielt also das erste Glied der ersten Zeile die Hauptrolle, daneben bedeutet das Anisotropieglied eine kleine Korrektion. Die zweite und dritte Zeile sind zwar nach unserer Schätzung von gleicher Größenordnung, doch wegen der oben erwähnten Ursachen meistens bedeutend kleiner als das Anisotropieglied. Das ist der Grund dafür, daß man bei Dipolmolekeln bis jetzt die Glieder der zweiten und dritten Zeile experimentell nicht gefunden hat, weil bei diesen auch schon das Anisotropie-

glied nur die Rolle einer kleinen Korrektion spielt, deren Wirkung neben dem Dipolgliede nicht mehr gut feststellbar ist. Die übrigen Glieder kann man vernachlässigen. Bei Molekeln, die kein Dipolmoment haben, verschwindet die zweite und die dritte Zeile der Gleichung (45) sowie selbstverständlich das Dipolglied, so daß nur das Anisotropieglied bestehen bleibt; die übrigen Glieder können wir wieder vernachlässigen. Unsere Rechnungen rechtfertigen also in diesen Fällen die Benutzung der klassischen Formeln. Das ist auch mit den experimentellen Ergebnissen verträglich, weil die nach den klassischen Formeln berechneten Polarisierbarkeiten miteinander in guter Übereinstimmung sind. Die Erörterung dieser Fragen ist in den Arbeiten von C. V. Raman und K. S. Krishnan[1]), R. de Mallemann[2]), H. A. Stuart[3]) und Wolf, Briegleb und Stuart[4]) zu finden. Ein sehr interessanter Fall ist der der symmetrischen Atome und Molekeln[5]); diese könnten nach der klassischen Theorie keinen Kerreffekt aufweisen, weil bei ihnen $\mu = 0$ und $a_1 = a_2 = a_3$ ist, wenn wir die Ladungsverteilung quantenmechanisch nach der Eigenfunktion berechnen; also verschwindet (46). Doch besonders die Versuche von Stuart[6]) haben gezeigt, daß die Edelgase, das Methan und besonders das Kohlenstofftetrachlorid einen Kerreffekt haben; bei den Edelgasen und dem Methan ist dieser zwar so klein, daß denselben zu messen bis jetzt noch nicht gelungen ist, aber am Kohlenstofftetrachlorid ist der Effekt schon meßbar. Zur theoretischen Erklärung dieser Erscheinungen müssen wir in erster Linie in Betracht ziehen, daß es nicht richtig ist, die Ladungsverteilung nach den Eigenfunktionen zu berechnen und dann in die klassische Formel einzusetzen. Also müssen wir die quantenmechanische Formel (45) anwenden. Die zweite, dritte, fünfte und siebente Zeile verschwinden, weil diese Atome und Molekeln keinen linearen Starkeffekt haben und daher $\nu_1 = 0$ und $W_1 = 0$ ist. Wegen derselben Ursachen verschwindet das Dipolglied in der ersten Zeile. Das Verschwinden des Anisotropiegliedes ist nicht exakt nachzuweisen, da nur sein klassisches Analogon verschwindet. Immerhin bleibt die vierte und sechste Zeile übrig; die erste verursacht wegen den Verschiebungen der Frequenzen, die zweite

[1]) C. V. Raman u. K. S. Krishnan, Phil. Mag. **3**, 714, 1927; **3**, 724, 1927.

[2]) R. de Mallemann, Journ. de phys. **7**, 295, 1926; C. R. **188**, 705, 1929.

[3]) H. A. Stuart, ZS. f. Phys. **55**, 358, 1929.

[4]) K. L. Wolf, G. Briegleb u. H. A. Stuart, ZS. f. phys. Chem. (B) **6**, 163, 1929.

[5]) Vgl. auch M. Born u. P. Jordan, l. c. S. 267.

[6]) H. A. Stuart, ZS. f. Phys. **63**, 533, 1930.

wegen der der Polarisationen eine elektrische Doppelbrechung. Das von den Frequenzverschiebungen herrührende Glied hat die Voigtsche Theorie allein berücksichtigt, indem sie den Kerreffekt als Folge des Starkeffektes (worunter sie aber nur die Frequenzverschiebungen verstanden hat) betrachtete. Den von den Frequenzverschiebungen herrührenden Kerreffekt haben in letzter Zeit H. Kopfermann und R. Ladenburg[1]) in der Nähe der Na-*D*-Linie gemessen. Allgemein werden in einatomigen Gasen, wo das Dipolglied verschwindet und die Anisotropie minimal ist, die letzterwähnten beiden Glieder die Hauptrolle spielen. Der Fall des CCl_4 ist besonders wichtig, weil seine Kerrkonstante so groß ist, daß nach Stuarts Messungen[2]) ihre Realität sehr wahrscheinlich ist, Sein Resultat ist

$$|K_e| < 0{,}2 \cdot 10^{-15} \qquad \left(K_e = \frac{n_z - n_x}{n E^2}\right).$$

Es ist noch wichtig zu bemerken, daß G. Szivessy und A. Dierkesmann[3]) die Havelocksche Formel

$$K_e = C\left(\frac{n_0^2 - 1}{n_0}\right)^2,$$

die man aus der molekularen Orientierungstheorie mit gewissen Vernachlässigungen herleiten kann und die deswegen auch im Falle von nichtsymmetrischen Atomen und Molekeln in der Quantenmechanik gültig sein muß, beim CCl_4 mit ihren Messungen nicht in Übereinstimmung fanden; diese Tatsache spricht auch dafür, daß der Kerreffekt der symmetrischen Atome und Molekeln anderer Natur ist.

§ 6. Eine Bemerkung zur Theorie des Kerreffektes der Flüssigkeiten. In der Theorie des Kerreffektes der Flüssigkeiten können wir nicht mehr die angenäherte Formel $\frac{M}{E} = \frac{1}{4\pi}(n^2 - 1)$ anwenden, sondern müssen die exakt gültige $\frac{M}{E} = \frac{3}{4\pi}\frac{n^2-1}{n^2+2}$ benutzen. Die auf die Molekel wirkende elektrische Feldintensität können wir auch nicht mehr einfach durch die äußere Feldintensität ersetzen, sondern müssen noch die Nachbarn der Molekel berücksichtigen. Solche Rechnungen haben besonders Born[4]),

---

[1]) H. Kopfermann u. R. Ladenburg, Ann. d. Phys. **78**, 659, 1925.
[2]) H. A. Stuart, ZS. f. Phys. **63**, 553, 1930.
[3]) G. Szivessy u. A. Dierkesmann, Ann. d. Phys. **3**, 507, 1929.
[4]) M. Born, Ann. d. Phys. **55**, 215, 1918.

Gans[1]), Raman und Krishnan[2]) und Wolf, Briegleb und Stuart[3]) durchgeführt. Da aber die nach diesen Methoden berechneten Formeln mit der Erfahrung noch nicht immer gut übereinstimmten, ist die Zeit für die Einführung der quantenmechanischen Formeln noch nicht gekommen, die sowieso nur Feinheiten aufdecken könnten.

Herrn Prof. R. Ortvay möchte ich auch an dieser Stelle für viele wertvolle Ratschläge und anregende Diskussionen meinen besten Dank aussprechen.

Budapest, Institut f. theor. Physik d. Universität, Oktober 1931.

---

[1]) R. Gans, Ann. d. Phys. **64**, 481, 1921.
[2]) C. V. Raman u. K. S. Krishnan, Proc. Roy. Soc. London (A) **117**, 1, 1927.
[3]) K. L. Wolf, G. Briegleb u. H. A. Stuart, l. c.

Beitrag zur Analyse des ersten Funkenspektrums von Quecksilber.

Von **B. Venkatesachar** und **T. S. Subbaraya** in Bengalore (Indien).

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 28. Oktober 1931.)

Durch Vergleich des Verhaltens der Linien 2262, 2053 und 2027 im Quecksilberbogen bei geringem Gasdruck ist die Linie 2262 als Übergang $^2D_{5/2} - {}^2\overline{D}_{5/2}$ gedeutet worden. Die konstante Differenz 1457 zwischen den Wellenzahlen 2262 und 2339, die in einer Anzahl von Fällen wiederkehrt, führte zur Identifizierung der vier ^2D-Terme, die zu der Konfiguration $5d^96s7s$ gehören, und einer „verschobenen" Serie, vom Typ der von Paschen im Neon gefundenen, die gemeinsam mit der entsprechenden gewöhnlichen Serie aus den Konfigurationen $5d^96pnp$ ($n = 6, 7, 8$ usw.) entsteht. Auch wurden die der Konfiguration $5d^96s6d$ entsprechenden $^4\overline{P}$-Terme gefunden. Mit Hilfe der neuen Terme konnten 76 weitere Linien eingeordnet werden.

Die erste eingehende Analyse des Hg II-Spektrums wurde 1928 von Paschen[1]) veröffentlicht. Er geht auf die Arbeit von Carroll[2]) zurück, der einige der starken Dubletts eingeordnet hatte. Naudé[3]) hat 1929 die Paschensche Arbeit fortgeführt und eine Anzahl von Quartettermen gefunden. Sowohl Paschen wie auch Naudé nahmen das Spektrum nach der von Paschen entwickelten Methode der Hohlkathode auf, um es aufs neue auszumessen.

Der eine von uns bemerkte[4]), daß die Linien 2262,23, 2052,93 und 2026,97 einen merklichen Intensitätszuwachs erfahren, wenn man den Druck einer Quecksilberlampe von etwa 2 mm auf etwa 0,1 mm vermindert, während andere Funkenlinien, die bei Bogenerregung auftreten, dabei schwächer werden. Hierin ähneln diese Linien den *niederen* Gliedern der Serienlinien im Hg I-Spektrum, die unter diesen Umständen ebenfalls stärker werden, während die höheren Glieder an Helligkeit verlieren oder vollständig verschwinden. Hierdurch wird nahegelegt, daß die Anfangsniveaus für die Emission der erwähnten Funkenlinien tiefer liegen müssen als diejenigen, die für die Emission der mit Druckabnahme schwächer werdenden Linien in Betracht kommen. Eine Untersuchung der Linienlänge, die bei auf den Spektrographenspalt abgebildeter Kathode ausgeführt wurde, unterstützte diese Annahme. Die Linien 2262,23, 2052,93,

[1]) F. Paschen, Ber. Preuß. Akad. Wiss. Berlin 1928, S. 536.
[2]) I. A. Carroll, Phil. Trans. Roy. Soc. (A) **225**, 366, 1926.
[3]) S. M. Naudé, Ann. d. Phys. **3**, 1, 1929.
[4]) B. Venkatesachar, Proc. Roy. Soc. London (A) **117**, 26, 1927.

2026,97 und 1973,89 waren fast gleich lang und erreichten die größte Höhe über der Kathode; unter ihnen tritt 2262,23 am stärksten hervor (vgl. die Fig. 1). Andere Funkenlinien waren vergleichsweise sehr kurz, einige erscheinen auf der Platte nur als Punkte. Wir sahen zu unserem Interesse, daß Naudé 2052,93, 2026,97 und 1973,89 als Übergänge von den tiefliegenden Niveaus $^4\overline{D}_{7/2}$, $^4F_{5/2}$ und $^4P_{3/2}$ zu dem metastabilen Niveau $^2D^1_{5/2}$ gedeutet hat. 2262,23, die stärkste der oben genannten Linien, hat er dagegen in seine Analyse nicht mit einbezogen. Im folgenden ließen wir uns

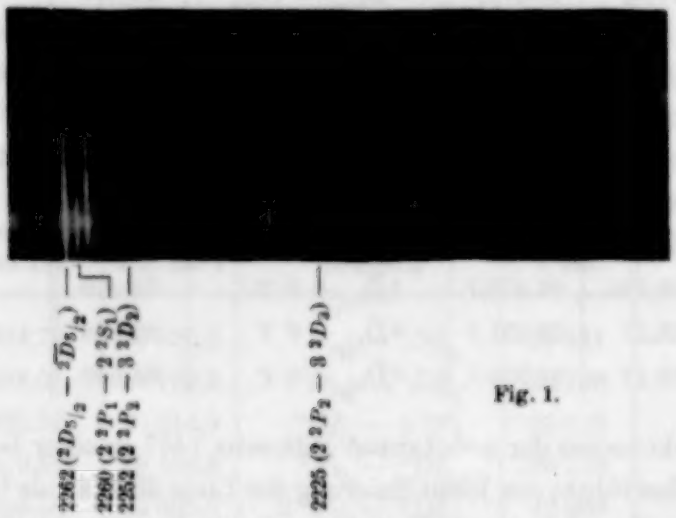


Fig. 1.

von dem Gedanken leiten, daß das Ausgangsniveau für die Emission der Linie 2262,23 in der Nähe von 6700 liegen müsse. Wir halten diese Linie für $^2D^1_{5/2} - {}^2\overline{D}_5$, wobei der neue Term $^2\overline{D}_{5/2}$ einer der aus der Konfiguration $5d\,^96s\,6p$ entstehenden Terme ist. Die Tabelle 1 zeigt deutlich die Ähnlichkeit zwischen diesen Linien, auf die wir hingewiesen haben. Die Regel, daß $^4\overline{D}_{5/2}$ tiefer liegen sollte als $^2\overline{D}_{5/2}$, ist hier wie im Falle des Goldfunkenspektrums verletzt[1]).

Tabelle 1.

Linie	2262,23	2052,93	2026,97	1973,89
Intensität in Hg	10	10	7	8
Intensität in Hg + He	10	10	7	—
Zuordnung	$^2D^1_{5/2} - {}^2\overline{D}_{5/2}$	$^2D^1_{5/2} - {}^4\overline{D}_{7/2}$	$^2D^1_{5/2} - {}^4F_{5/2}$	$^2D^1_{5/2} - {}^4P_{3/2}$
Ausgangsniveau	71 575 (neu)	67 069 (Naudé)	66 447 (Naudé)	65 105 (Naudé)

[1]) J. C. McLennan u. A. B. McLay, Proc. Roy. Soc. London (A) **112**, 95, 1926.

Tabelle 2. $^2\overline{D}_{5/2} = 71575$.

Int.	λ in I. Å	ν in cm^{-1}	Übergang	ν ber.	Beobachter
10	2262,23	44 190,4	$^2D^1_{5/2} - {}^2\overline{D}_{5/2}$	44 191	Naudé
5	3428,36	29,160	$^2D^1_{5/2} - {}^2\overline{D}_{5/2}$	29 153	Stark
10	3954,451	25 280,8	$^2\overline{D}_{5/2} - 3\,{}^2D_2$	25 278	Stiles
3	3869,14	25 838,1	$^2\overline{D}_{5/2} - 3\,{}^2D_3$	25 838	Naudé
6	4284,70	23 332,3	$^2\overline{D}_{5/2} - {}^2D^2_{5/2}$	23 331	„
20	4487,48	22 278,0	$^2\overline{D}_{5/2} - {}^2D^3_{5/2}$	22 276	„
15	3557,26	28 103,5	$^2\overline{D}_{5/2} - {}^2D^2_{3/2}$	28 107	„
10	3638,39	27 476,9	$^2\overline{D}_{5/2} - {}^2D^3_{5/2}$	27 473	„
25	1654,7	60 434	$^2\overline{D}_{5/2} - {}^4D^3_{5/2}$	60 429	Lyman
5	2656,670	37 629,9	$^2\overline{D}_{5/2} - {}^4D^2_{3/2}$	37 634	Stiles
2	1853,329	53 957,0	$^2\overline{D}_{5/2} - 5\,{}^2G$	53 961	Naudé
5	4609,72	21 687,2	$^2\overline{D}_{5/2} - 5\,T$	21 683	„
5	3776,259	26 473,7	$^2\overline{D}_{5/2} - 6\,T$	26 479	Stiles
15	3385,25	29 531,5	$^2\overline{D}_{5/2} - 7\,T$	29 536	Naudé
2	3168,19	31 554,7	$^2\overline{D}_{5/2} - 8\,T$	31 558	„

Das Vorkommen der konstanten Differenz 1457 in einer beträchtlichen Zahl von Fällen führte zur Identifizierung der Linie 2339,37 als $^2D^1_{5/2} - {}^2\overline{D}_{3/2}$. Wir fügen ein Verzeichnis von Linienpaaren mit dieser konstanten Differenz bei:

	(10) 44190,4	(3) 35736,6	(10) 34280,4	(7) 33601,5
	(5) 42733,3	(10) 34280,5	(3) 32825,2	(10) 32146,7
Diff.	1457,1	1456,2	1455,2	1454,8
	(10) 30987,8	(3) 29567,0	(4) 28925,5	(10) 25223,8
	(15) 29531,5	(15) 28103,5	(10) 27476,9	(10) 23768,3
Diff.	1456,3	1463,5	1448,6	1455,5
	(5) 25065,0	(1) 24788,5	(10) 23928,0	(5) 23733,8
	(6) 23612,3	(6) 23332,3	(12) 22473,8	(20) 22278,0
Diff.	1452,7	1455,2	1454,2	1455,8

	(2) 23138,3
	(5) 21687,2
Diff.	1451,1

Setzt man den Dublettabstand 1457,1 in die von Landé modifizierte Sommerfeldsche Formel ein, so erhält man den Wert 3,3 als Abschirmungskonstante, während der Abstand der ^2P-Terme, die auf derselben Konfiguration beruhen und den Paschen gefunden hat, 4,2 liefert. Die mit den neugefundenen Termen $^2D_{5/2}$ und $^2\overline{D}_{3/2}$ beobachteten Kombinationen

Tabelle 3. $^2\overline{D}_{3/2} = 73032$.

Int.	λ in I. Å	ν in cm^{-1}	Übergang	ν ber.	Beobachter
5	2339,37	42 733,3	$^2D^1_{5/2} - {}^2\overline{D}_{3/2}$	42 734	Naudé
3	3609,05	27 700,4	$^2D^1_{3/2} - {}^2\overline{D}_{3/2}$	27 696	„
1	4033,00	24 788,5	$^2\overline{D}_{3/2} - {}^2D^2_{5/2}$	24 788	„
3	3381,18	29 567,0	$^2\overline{D}_{3/2} - {}^2D^2_{3/2}$	29 564	„
4	3456,17	28 925,5	$^2\overline{D}_{3/2} - {}^2D^3_{5/2}$	28 930	„
5	4212,22	23 733,8	$^2\overline{D}_{3/2} - {}^2D^3_{3/2}$	23 733	„
1	2557,73	39 085,4	$^2\overline{D}_{3/2} - {}^4D^2_{3/2}$	39 091	„
2	4320,63	23 138,3	$^2\overline{D}_{3/2} - 5\,T$	23 140	„
3	3578,69	27 935,2	$^2\overline{D}_{3/2} - 6\,T$	27 936	„
10	3226,15	30 987,8	$^2\overline{D}_{3/2} - 7\,T$	30 993	„

Tabelle 4. $^2D^2_{5/2} = 48244$.

Int.	λ in I. Å	ν in cm^{-1}	Übergang	ν ber.	Beobachter
6	4284,70	23 332,3	$^2\overline{D}_{5/2} - {}^2D^2_{5/2}$	23 331	Naudé
1	4033,0	24 788,5	$^2\overline{D}_{3/2} - {}^2D^2_{5/2}$	24 788	„
2	4970,20	20 114,3	$^2D^2_{5/2} - 4\,{}^2F_4$	20 116	„
5	3829,337	26 106,8	$^4F_{7/2} - {}^2D^2_{5/2}$	26 112	Stiles
2	2356,35	42 425,5	$2\,{}^2P_{3/2} - {}^2D^2_{5/2}$	42 428	Naudé

Tabelle 5. $^2D^2_{5/2} = 43468$.

Int.	λ in I. Å	ν in cm^{-1}	Übergang	ν ber.	Beobachter
15	3557,26	38 103,5	$^2\overline{D}_{5/2} - {}^2D^2_{5/2}$	28 107	Naudé
3	3381,18	29 567,0	$^2D^2_{3/2} - {}^2D^2_{5/2}$	29 564	„
15	1775,2	56 332	$2\,{}^2P_1 - {}^2D^2_{5/2}$	56 327	Lyman
2	3248,80	30 771,7	$^4P_{5/2} - {}^2D^2_{5/2}$	30 771	Naudé
2	4619,59	21 640,9	$^4P_{3/2} - {}^2D^2_{5/2}$	21 637	„

Tabelle 6. $^2D^3_{5/2} = 44102$.

Int.	λ in I. Å	ν in cm^{-1}	Übergang	ν ber.	Beobachter
10	3638,39	27 476,9	$^2\overline{D}_{5/2} - {}^2D^3_{5/2}$	27 473	Naudé
4	3456,17	28 925,5	$^2\overline{D}_{3/2} - {}^2D^3_{5/2}$	28 930	„
9	3304,43	30 253,7	$^4F_{7/2} - {}^2D^3_{5/2}$	30 254	„
5	3317,62	30 133,4	$^4P_{5/2} - {}^2D^3_{5/2}$	30 137	„
12	3832,46	26 085,5	$^2D^3_{5/2} - 5\,{}^2F_4$	26 089	„
5	4849,22	20 616,1	$^2D^3_{5/2} - 4\,{}^2P_2$	20 617	Eder u. Valenta

Tabelle 7. $^2D^3_{3/2} = 49299$.

Int.	λ in I. Å	ν in cm^{-1}	Übergang	ν ber.	Beobachter
20	4487,48	22 278,0	$^2\overline{D}_{5/2} - {}^2D^3_{3/2}$	22 276	Naudé
5	4212,22	23 733,8	$^2\overline{D}_{3/2} - {}^2D^3_{3/2}$	23 733	„
3	2416,29	41 373,2	$2\,{}^2P_2 - {}^2D^3_{3/2}$	41 373	„
5	4006,27	24 953,9	$^2D^3_{3/2} - 4\,{}^2P_1$	24 961	„
5	3873,430	25 809,6	$^2D^3_{3/2} - 4\,{}^2P_2$	25 814	Stiles

Tabelle 8. $^4\overline{P}_{5/2} = 23451$.

Int.	λ in I. Å	ν in cm^{-1}	Übergang	ν ber.	Beobachter
5	4597,72	21 743,8	$(Y)\,{}^2P_2 - {}^4\overline{P}_{5/2}$	21 743	Naudé
1	2963,17	33 737,8	$^4F_{3/2} - {}^4\overline{P}_{5/2}$	33 739	„
5	2291,93	43 618	$^4\overline{D}_{7/2} - {}^4\overline{P}_{5/2}$	43 618	Eder u. Valenta
1	2325,22	42 993,4	$^4F_{5/2} - {}^4\overline{P}_{5/2}$	42 996	Naudé

Tabelle 9. $^4\overline{P}_{3/2} = 22760$.

Int.	λ in I. Å	ν in cm^{-1}	Übergang	ν ber.	Beobachter
4	3613,59	27 665,4	$^2F_{5/2} - {}^4\overline{P}_{3/2}$	27 662	Naudé
1	2668,72	37 460,4	$^4P_{1/2} - {}^4\overline{P}_{3/2}$	37 456	„
8	3945,09	25 340,8	$^4\overline{D}_{3/2} - {}^4\overline{P}_{3/2}$	25 338	„
7	4563,27	21 908,0	$^4\overline{D}_{1/2} - {}^4\overline{P}_{3/2}$	21 908	„
2	2903,96	34 425,7	$^4F_{3/2} - {}^4\overline{P}_{3/2}$	34 430	„

Tabelle 10. $^4\overline{P}_{1/2} = 21321$.

Int.	λ in I. Å	ν in cm^{-1}	Übergang	ν ber.	Beobachter
15	4281,94	23 347,4	$^4\overline{D}_{1/2} - {}^4\overline{P}_{1/2}$	23 347	Naudé
12	3832,46	26 085,5	$Z\,(^2P_1) - {}^4\overline{P}_{1/2}$	26 089	„
5	4188,04	23 871	$Y\,(^2P_2) - {}^4\overline{P}_{1/2}$	23 873	Stark
5	4225,24	23 661	$U\,(^2P_1) - {}^4\overline{P}_{1/2}$	23 666	„
5	4812,778	20 772,3	$X\,(^2P_2) - {}^4\overline{P}_{1/2}$	20 770	Stiles
10	5557,38	17 989	$3\,{}^2P_2 - {}^4\overline{P}_{1/2}$	17 989	Stark

sind in Tabelle 2 und 3 zusammengestellt. Die Auffindung des Dublettabstandes 1457 hat auch zur Identifizierung der vier ^2D-Terme geführt, die aus der Konfiguration $5d\,^96s\,7s$ hervorgehen, die beobachteten Kom-

Tabelle 11. $5\,T = 49892$.

Int.	λ in I. Å	ν in cm^{-1}	Übergang	ν ber.	Beobachter
5	4593,32	21 764	$5\,T - 4\,^2F_4$	21 764	Eder u. Valenta
5	4539,72	22 022	$5\,T - 4\,^2F_3$	22 021	„
5	3135,77	31 881	$5\,T - 5\,^2F_4$	31 879	„
5	3786,207	26 404,2	$5\,T - 4\,^2P_2$	26 407	Stiles
5	4086,75	24 462	$^4F_{7/2} - 5\,T$	24 464	Eder u. Valenta
10	4106,209	24 346,5	$^4P_{5/2} - 5\,T$	24 347	Stiles
5	5818,88	17 181	$^4\overline{D}_{7/2} - 5\,T$	17 177	Eder u. Valenta
5	4609,72	21 687,2	$^2\overline{D}_{5/2} - 5\,T$	21 683	Naudé
2	4320,63	23 138,3	$^2\overline{D}_{3/2} - 5\,T$	23 140	„

Tabelle 12. $6\,T = 45096$.

Int.	λ in I. Å	ν in cm^{-1}	Übergang	ν ber.	Beobachter
5	5804,08	17 225	$6\,T - 4\,^2F_3$	17 225	Eder u. Valenta
5	3691,521	27 081,4	$6\,T - 5\,^2F_4$	27 083	Stiles
2	3679,99	27 166,3	$6\,T - 5\,^2F_3$	27 166	Naudé
10	4626,02	21 611	$6\,T - 4\,^2P_2$	21 611	Eder u. Valenta
3	3416,91	29 257,8	$^4F_{7/2} - 6\,T$	27 260	Naudé
10	4681,42	21 355	$^4F_{5/2} - 6\,T$	21 351	Eder u. Valenta
3	3578,69	27 935,2	$^2\overline{D}_{3/2} - 6\,T$	27 936	Naudé
5	3776,259	26 473,7	$^2\overline{D}_{5/2} - 6\,T$	26 479	Stiles

Tabelle 13. $7\,T = 42039$.

Int.	λ in I. Å	ν in cm^{-1}	Übergang	ν ber.	Beobachter
1	4161,66	24 022,1	$7\,T - 5\,^2F_4$	24 026	Naudé
5	3093,18	32 319,8	$^4F_{7/2} - 7\,T$	32 317	Eder u. Valenta
5	4146,021	24 112,7	$7\,T - 5\,^2F_3$	24 109	Stiles
15	3993,570	25 033,3	$^4\overline{D}_{7/2} - 7\,T$	25 030	—
5	4096,35	24 405,1	$^4F_{5/2} - 7\,T$	24 408	Eder u. Valenta
2	4333,21	23 071,1	$^4P_{3/2} - 7\,T$	23 066	Naudé
15	3385,25	29 531,5	$^2\overline{D}_{5/2} - 7\,T$	29 536	—
10	3226,15	30 987,8	$^2\overline{D}_{3/2} - 7\,T$	30 993	—

binationen mit diesen Termen folgen in den Tabellen 4, 5, 6 und 7. Ferner wurden einige weitere Terme, wie die ^4P-Terme der Konfiguration $5d\,^96s\,6d$, gefunden und ihre Kombinationen in den Tabellen 8, 9 und 10 zusammen-

Tabelle 14. $8\,T = 40017$.

Int.	λ in I. Å	ν in cm^{-1}	Übergang	ν ber.	Beobachter
5	4543,594	22 002,9	$8\,T - 5\,^2F_4$	22 004	Stiles
5	4524,93	22 094	$8\,T - 5\,^2F_3$	22 087	Eder u. Valenta
5	3695,45	27 052,6	$^4\overline{D}_{5/2} - 8\,T$	27 052	—
5	3782,427	26 430,6	$^4F_{5/2} - 8\,T$	26 430	Stiles
2	3168,19	31 554,7	$^3\overline{D}_{3/2} - 8\,T$	31 558	Naudé

Anmerkung. Alle Intensitäten sind auf eine gemeinsame Skale mit einem Maximalwert 50 reduziert, und alle Wellenlängen sind, wo sie in Rowlandschen Einheiten gegeben waren, nach den Kayserschen Tabellen auf internationale Ångström umgerechnet.

gestellt. Die mit $5\,T$, $6\,T$, $7\,T$ und $8\,T$ bezeichneten Terme ergaben sich ebenfalls auf Grund des Auftretens des Dublettabstandes 1457, und es hat sich gezeigt, daß sie der modifizierten Ritzschen Formel

$$n\,T - A = \frac{4\,R}{\left|n - \alpha + \frac{\beta}{n^2}\right|^2} \quad \text{mit} \quad n = 5, 6, 7, 8 \ldots$$

und $A = 33150$; $\alpha = 0{,}07165$ und $\beta = 4{,}8011$ gehorchen. Das A dieser Formel hat den Wert 33150, und im Hg III-Spektrum unterscheiden sich die Terme $^3P_2$ und $^3\overline{D}_1$ um 32927[1]). Die Konfiguration $5d^9 6\,p^2$ des Hg II ergibt $\overline{P}$- und D-Terme mit der Grenze ^3P-, und $\overline{P}$- und $\overline{F}$-Terme mit der Grenze $^3\overline{D}$ des Hg III-Spektrums. Diese Überlegung führt zur Identifizierung der T-Terme als $^2D_{5/2}$-Termen mit der Grenze ^3P des Hg III, und die in den Tabellen 11, 12, 13 und 14 gegebenen beobachteten Kombinationen stimmen damit überein. Interessant ist die Beobachtung, daß die Parallelserie, die um etwa 33000 verschoben ist, durch die Terme dargestellt wird, die aus den folgenden Linienpaaren mit der konstanten Differenz 5856 abgeleitet sind; 5856 ist der Abstand der Terme $^2F_{5/2}$ und $^2F_{7/2}$ von Naudé. Diese Parallelserie folgt, wie zu erwarten, der gewöhnlichen Ritzschen Formel.

Linienpaare:

25065,0 (5)	33566,7 (2)	38686,4 (1)
19207,8 (15)	27711,4 (4)	32825,2 (3)
5857,2	5855,3	5861,2

Terme:	$n =$	4	5	6
	$T =$	25357	16855	11736

[1]) J. C. McLennan, A. B. McLay und M. F. Crawford, Trans. Roy. Soc. Canada **22**, 248, 1928.

Über das Verhalten kristallin-flüssiger Substanzen im elektrischen Felde (röntgenographische und optische Untersuchungen).

Von **K. Herrmann, A. H. Krummacher** und **K. May** in Berlin-Charlottenburg.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 10. November 1931.)

Vier kristallin-flüssige Substanzen werden im elektrostatischen Felde röntgenographisch und optisch untersucht, und zwar wird für jede auftretende flüssige Phase die Richtung festgestellt, in die sich die langen Achsen der Moleküle einstellen. Die für die kristallin-flüssige Phase des p-Azoxyanisols und des Dianisaldazins röntgenographisch gewonnenen Ergebnisse widersprechen nun aber den aus optischen Beobachtungen gewonnenen. Die Lösung dieser Unstimmigkeit enthält ein Versuch, welcher zeigt, daß eine Strömung, wie sie im elektrostatischen Felde bei größeren Schichtdicken der Substanz vorliegt, auf die Moleküle einen stark richtenden Einfluß ausübt. Dieser Sachverhalt erklärt gleichzeitig alle anderen röntgenographisch gefundenen Ausrichtungen. Es wird die Ansicht Zochers gestützt, derzufolge die kristallin-flüssigen Stoffe mit gleichendigen Molekülen bestrebt sein sollen, in der nematischen Phase die lange Molekülachse senkrecht zu den Kraftlinien zu stellen, während die mit ungleichendigen Molekülen sich parallel zu den Kraftlinien einstellen sollen.

Einleitung.

Die Einwirkung des elektrischen Feldes auf die kristallinen Flüssigkeiten ist mehrfach Gegenstand von Untersuchungen gewesen, sei es, daß es sich dabei um optische Erscheinungen und deren Veränderungen (1)[1]), sei es, daß es sich um die Leitfähigkeit (2, 3, 6) oder um die dielektrischen Eigenschaften und deren Erklärung handelte (2 bis 8).

In der Deutung der gemachten Erfahrungen gehen jedoch die Meinungen manchmal auseinander. So behauptet Friedel, daß das elektrische Feld, das auf die smektischen Körper ohne Einfluß ist, die Körper „nématiques proprement dits" orientiert, indem es dazu neigt, die optischen Achsen in eine Ebene normal zu den Kraftlinien zu stellen (9). Demgegenüber steht die Behauptung Zochers, welche besagt, daß die Ausrichtbarkeit abhängig ist vom Bau des Moleküls (1). Molekeln mit ungleichartigen Enden sollen sich mit ihrer Längsachse parallel, solche mit gleichen Enden dagegen mit einer Querachse in die Feldrichtung einstellen. Dies war auch der Standpunkt von Kast, der Messungen der Dielektrizitätskonstanten symmetrischer und unsymmetrischer Molekeln vorgenommen hat (3, 10). Neuerdings

[1]) Die in Klammern stehenden Ziffern beziehen sich auf das Literaturverzeichnis am Ende der Abhandlung.

hat sich Kast jedoch auf Grund von Röntgenuntersuchungen (3a) von diesem Standpunkt entfernt.

Nachdem nun die Röntgenuntersuchung magnetisch beeinflußter kristalliner Flüssigkeiten eine einheitliche Deutung der hierbei gefundenen Interferenzbilder ergab, die auf eine Ausrichtung der Moleküle parallel zu dem magnetischen Felde führte (11, 12), schien es angebracht, die gleiche Methode auch bei der Einwirkung eines elektrischen Feldes anzuwenden. Es bestand die Hoffnung, dabei etwas zum Entscheide über die oben angedeuteten Meinungsverschiedenheiten beizutragen.

Vorausschickend bemerken wir jedoch gleich, daß der Beitrag, den unsere Untersuchungen für diese Entscheidung ergaben, nur bedingt ist. Es zeigte sich nämlich, daß die konvektive Strömung, die das elektrische Feld in unseren Substanzen hervorbrachte, den gesuchten Effekt verdeckte, d. h. es war die gefundene Aufspaltung des Halos im Röntgenbild in einigen Fällen gar nicht und in anderen nicht mit Sicherheit auf eine Richtwirkung des elektrischen Feldes zurückzuführen. Wir haben nebenbei, um etwas klarere Einsicht zu gewinnen, die polarisationsmikroskopische Beobachtungsmethode hinzugezogen.

Dagegen konnten wir eines unserer Ergebnisse in anderer Hinsicht verwenden, nämlich insofern, als sich bei einer der Substanzen — dem Phenetolazoxybenzoesäureallylester — ein röntgenographisch feststellbarer Unterschied der beiden hier auftretenden kristallin-flüssigen Phasen ergab[1]).

Untersucht sind vier Substanzen, von denen wir drei der Freundlichkeit von Herrn Geheimrat Vorländer verdanken, und die wir in zwei Gruppen teilen können:

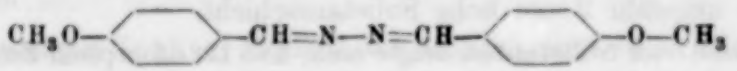
Zur ersten Gruppe gehören das p-Azoxyanisol und das Dianisaldazin. Beide Stoffe sind dadurch gekennzeichnet, daß sie dielektrisch negativ sind (10) (d. h. das Maximum ihrer Dielektrizitätskonstanten liegt in der Querrichtung des Moleküls). Damit mehr oder weniger im Zusammenhang mag es stehen, daß diese Substanzen im Gegensatz zu denen der zweiten Gruppe zwischen Objektträger und Deckglas erst dann einachsig aufrichtbar sind, wenn man das Glas einer besonderen Behandlung unterwirft. Außerdem weisen diese beiden Substanzen nur eine kristallin-flüssige Phase auf[2]).

---

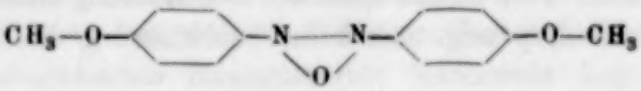
[1]) Unsere Bemerkung, ZS. f. Kristallographie **79**, 140, 1931, darf nicht so gedeutet werden, als hätten wir eine Unterscheidbarkeit der beiden kristallinflüssigen Phasen im Röntgenbilde überhaupt in Frage gestellt. Im *Magnetfeld* ergab sich bei unserer Anordnung das gleiche Bild.

[2]) Nematisch nach Friedel.

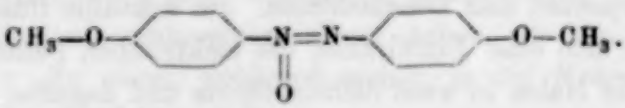
Nach Zocher sind die Moleküle beider Stoffe als symmetrisch zu betrachten. Während diese Aussage beim Dianisaldazin:



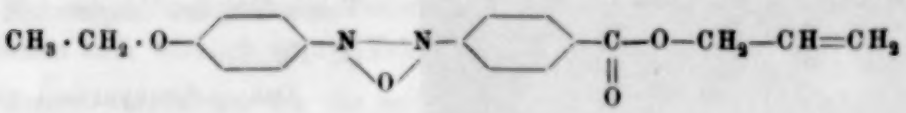
keinem Zweifel unterliegt, findet man beim p-Azoxyanisol in der Literatur neben der symmetrischen



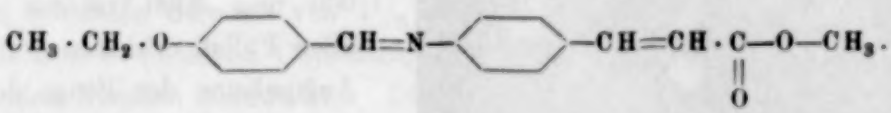
auch die unsymmetrische Formulierung [Angeli (14)]:



Zur zweiten Gruppe gehören der Phenetolazoxybenzoesäureallylester



und der p-Äthoxybenzalaminozimtsäuremethylester



Diese Substanzen weisen beide zwei kristallin-flüssige Phasen auf. Sie sind, wie die Formel zeigt, unsymmetrisch gebaut und richten sich ohne Vorbehandlung des Objektträgers und des Deckglases einachsig auf (1). Bei Ausdehnung der Kastschen Schlußfolgerungen auf beide Körper müßten sie sich als dielektrisch positiv erweisen.

A. Die amorphe Phase.

Zuerst mag eine kurze Beschreibung der Versuchsanordnung gegeben werden.

Die Substanz befand sich in einem Töpfchen aus Quarz von 6 mm Durchmesser und 6 mm Höhe. Es hatte einen Boden von $^1/_{10}$ mm Dicke. In das Töpfchen hinein ragten die Elektroden, die aus zwei Platinblechen bestanden, an zwei von einem U-förmigen Glasbügel getragenen Platindrähten befestigt waren und bis dicht über den Boden des Töpfchens reichten. Das Töpfchen selbst befand sich in einem elektrisch geheizten Kupferblock, der eine gleichmäßige Wärmezufuhr und somit ein hinreichend genaues Innehalten einer bestimmten Temperatur gewährleistete. Die beiden

Elektroden standen sich im Abstand von $2^1/_2$ mm gegenüber. Der Röntgenstrahl ging in senkrechter Richtung zwischen ihnen hindurch und durchsetzte die ungefähr 2 mm hohe Substanzschicht.

Bei allen vier Substanzen zeigte sich, daß im amorphen Zustande eine Richtwirkung durch ein elektrisches Feld — wir benutzten Feldstärken bis zu 6000 Volt/cm — röntgenographisch nicht nachweisbar war: Der Halo blieb unverändert. Dies ist der optischen Beobachtung analog: Unter dem Polarisationsmikroskop zeigt sich keine Beeinflussung dieser Phase.

B. Die erste kristallin-flüssige Phase [1]).

1. p-Azoxyanisol und Dianisaldazin. Im kristallin-flüssigen Zustande dagegen zeigte sich eine Einwirkung des elektrischen Feldes, die zu einer Aufspaltung des Halos in zwei Sicheln führte und dasselbe Bild ergab wie bei den früher beschriebenen Versuchen im Magnetfeld (11) (s. Fig. 1).

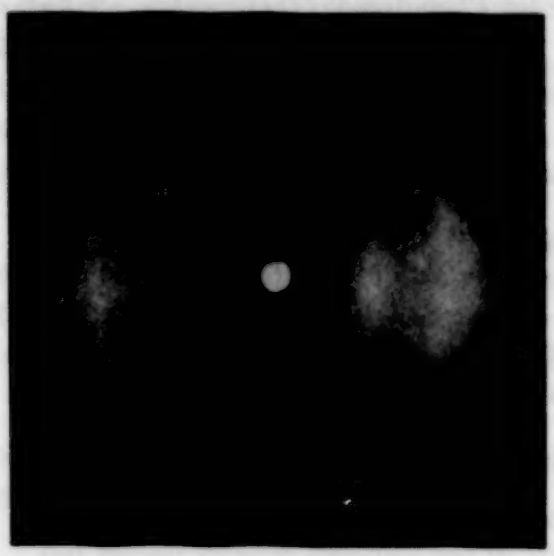


Fig. 1. P-Azoxyanisol 120°, kristallin-flüssig. Elektrisches Feld 900 Volt/cm. Feldrichtung: ↑

Das p-Azoxyanisol unterwarfen wir einem Felde von 900 und 5000 Volt/cm. In allen Fällen erhielten wir eine Aufspaltung der Ringe derart, daß die Verbindungslinie der Sichelmaxima senkrecht zur Feldrichtung stand, d. h. die Moleküle stellen sich mit ihren langen Achsen in eine Lage *parallel* zur Feldrichtung ein. Außerdem stellten wir fest, daß die Ausrichtung mit wachsender Feldstärke zunimmt.

Diese aus den Röntgenaufnahmen gezogene Folgerung steht nun im Gegensatz zu den aus optischen Beobachtungen gezogenen Schlüssen Zochers und Friedels, die gerade von diesen beiden Substanzen behaupten, daß sie sich im elektrischen Felde *senkrecht* zu den Kraftlinien stellen (1, 9).

Wir haben daher die polarisationsoptischen Versuche Zochers zu wiederholen versucht und deren Ergebnisse, wenn auch in einer etwas anderen Versuchsanordnung, bestätigen können.

---

[1]) Nematisch nach Friedel.

Die folgende Beschreibung dieser optischen Versuche gilt, wie die obige röntgenographische, für die beiden Substanzen p-Azoxyanisol und Dianisaldazin.

Die Aussagen Zochers beruhen auf Beobachtungen über das Verhalten der Schlieren oder Fäden in der ersten kristallin-flüssigen Phase[1]), die sich im elektrischen Felde parallel zu den Kraftlinien anordnen sollen. Verfolgt man bei gekreuzten Nicols die Achsenrichtungen durch das Präparat hindurch, so stellt man fest, daß die Schlieren Unstetigkeitsstellen sind, zu denen die benachbarten Raumelemente bestimmte Lagen einnehmen. Im elektrischen Felde, in dem sich die Schlieren nun parallel zu den Kraftlinien stellen sollen, kann man beobachten, daß die einer Schliere benachbarten Raumelemente senkrecht zu dieser stehen. So kommt Zocher zu dem Ergebnis: „Zu diesen Schlieren stehen ja die Moleküle senkrecht, also auch zu den Kraftlinien" (1).

Bei einer Nachprüfung dieser Aussage wäre also zu zeigen, daß die Schlieren sich wirklich in die Feldrichtung stellen.

Zuerst versuchten wir die bei Zocher (1) beschriebenen Versuche zu wiederholen. Einen Objektträger normaler Größe bestäubten wir bis auf einen schmalen Streifen von $1^1/_2$ mm Breite mit Platin. Die Substanz wurde nun so zwischen Objektträger und Deckglas gebracht, daß sie den schmalen Streifen überdeckte. Die beiden Platinfelder dienten dabei als Elektroden.

Wir mußten nun feststellen, daß bei der Durchführung der Versuche Schwierigkeiten auftraten, und zwar zeigte sich bei größerer Schichtdicke der Substanz und bei Spannungen von mehr als 40 Volt eine Turbulenz, die ein Beobachten der Fäden unmöglich machte. Bei kleinen Spannungen konnten wir zwar beim Einschalten des Feldes ein geringes Anrucken der Fäden im Sinne einer Drehung in die Feldrichtung hinein beobachten, jedoch war dieser Effekt nicht sehr ausgeprägt.

Bei geringerer Schichtdicke und kleinen Feldstärken (etwa 50 bis 100 Volt) war nichts zu bemerken. Offenbar verhinderten die Oberflächenkräfte der Gläser eine Einwirkung des elektrischen Feldes auf die Substanz. Bei größeren Feldstärken zeigten sich wieder die schon erwähnten Turbulenzerscheinungen.

In der Annahme, daß die Turbulenzerscheinungen auf einer, wenn auch geringen, durch Verunreinigungen verursachten Leitfähigkeit der

[1]) Nematisch nach Friedel.

Substanz beruhten, versuchten wir ihren störenden Einfluß auf folgende Weise zu beseitigen:

Auf einen Objektträger wurden breite Stanniolstreifen so geklebt, daß sie in der Mitte zwischen sich senkrecht zur Längsrichtung des Objektträgers einen Streifen von 4 mm Breite freiließen. Unter das nur 2 mm breite Deckglas wurde die Substanz in dünner Schicht auf den Objektträger gebracht. Sie berührte die Elektroden selbst also nicht. Bei einem Felde von im ganzen 700 Volt war noch nichts zu beobachten. Bei höheren Spannungen zeigten sich Erscheinungen, die bei 2000 Volt sehr deutlich zu sehen waren: Alle im Gesichtsfeld vorhandenen Schlieren zeigten genau in Feldrichtung, und zwar war dieser Effekt sehr ausgeprägt. Im Sinne des oben Gesagten muß man daraus schließen, daß die Moleküle in dieser Versuchsanordnung sich senkrecht zu den Kraftlinien einstellen. Die Zocherschen Beobachtungen werden also mit Hilfe dieser Versuchsanordnung bestätigt.

Wenn wir somit die optischen Beobachtungen Zochers wiederholen konnten und uns seiner Deutung angeschlossen haben, so haben wir nunmehr die Aufgabe, einen Grund dafür anzugeben, weshalb die Röntgenaufnahmen einen entgegengesetzten Befund andeuteten. Einen Fingerzeig hierfür gibt die Tatsache, daß bei höheren Spannungen (von etwa 40 Volt ab) die optische Beobachtung durch Strömungserscheinungen gestört wurde. Da nun die Substanzen keine Elektrolyten sind, kann man die Ursache der Strömung nur in Konvektion durch Verunreinigungen sehen. Unsere Versuche, eine Reinigung durch mehrfaches Umkristallisieren zu erzielen, ließen bei gleicher Spannung keine Stromabnahme erkennen[1]).

Tatsache ist also, daß eine Strömung in Richtung der Kraftlinien stattfindet, und es ist sehr wohl denkbar, daß diese Strömung eine Ausrichtung der Moleküle vornimmt, welche die von den elektrostatischen Kräften angestrebte überwindet. Eine solche Wirkung von Fremdteilchen als Ladungsträgern ist mit verschiedenen Vorstellungen, die man vom Wesen der kristallinen Flüssigkeiten hat, gut in Einklang zu bringen. Wenn sich ein solches Teilchen durch die Molekülhaufen der kristallinen Flüssigkeit hindurchzwängen muß, so ist die Ausrichtung wohl unschwer zu begreifen, ob nun das Fremdteilchen die vorhandenen Molekeln allmählich parallel seiner Strombahn einstellt oder gar den Molekelhaufen durch Reibung ebenfalls eine Bewegung in der Strömungsrichtung erteilt. Da nun das Minimum der Viskosität in der Längsrichtung der Moleküle liegt, so werden sich dann

[1]) Wir verweisen hier auf die Anm. 1 auf S. 272 des Sonderheftes der ZS. f. Krist. 79, 272, 1931 von R. Schenk.

die Molekülhaufen mit ihrer langen Achse parallel zur Strömungsrichtung stellen. Im Falle der amorphen Schmelze wird die Temperaturbewegung die Unordnung schnell wieder herbeiführen, im Falle der kristallin-flüssigen Phase wird die Ausrichtung der Molekeln, die von dem hindurchwandernden Fremdteilchen in die Strömungsrichtung gedrückt werden, die gleichsinnige Ausrichtung der benachbarten Volumenteile bewirken, gleichgültig, ob diese Volumenteile einfach oder mehrfach zusammenhängende Räume bilden. Die Temperaturbewegung spielt hier wegen des größeren Zusammenhalts der Moleküle in dieser Phase nicht die Rolle wie in der amorphen.

Bedient man sich des Bildes von Schenk (13), wo diese Fremdkörper sogar als wesentliches Erklärungselement mancher Eigenschaften der kristallinen Flüssigkeiten verwendet werden, so läßt sich die Strömungsausrichtung vielleicht noch leichter begreifen: Dem erwähnten Bilde zufolge stellen die submikroskopischen Verunreinigungsteilchen für die benachbarten Moleküle der Substanz „Orientierungszentren" dar. Das Ganze, d. h. das Verunreinigungsteilchen mit den an ihm hängenden Molekülen, bildet einen „Schwarm": Wandert das Fremdteilchen, so zieht es den ganzen an ihm hängenden „Schwarm" mit sich fort.

Zur Vermeidung der Strömung und Erzielung des reinen elektrostatischen Effektes haben wir vergebliche Versuche mit Elektroden angestellt, die durch eine Zwischenschicht (Glas, Quarz) von der Substanz isoliert waren.

Wir gingen dabei von der Vorstellung aus, daß die geringen Mengen verunreinigender Substanz den Kraftlinien folgend an die Pole wandern und, da sie ja ihre Ladung nicht abgeben können, dort bleiben müssen. Es ist dann der mittlere Teil der Substanzschicht frei von Leitungsfähigkeit und es kann in ihm ein Feld ohne Strömung bestehen. Jedoch gilt diese Überlegung nur mit der Einschränkung, daß die Mengen verunreinigender Substanz nicht zu groß sind.

Mit dünnem Glas überzogene Platindrähte erwiesen sich — schon unter dem Mikroskop — bei einer Temperatur von 120° als stromdurchlässig.

Mit Quarz überzogene Wolframdrähte isolierten (bei einer Spannung von 2500 Volt also 12000 Volt/cm) gut. Mit diesen erhielten wir zwar eine Aufspaltung des Halos, und zwar im Sinne einer Senkrechtstellung der Moleküle zum Felde. Eine weitere Aufnahme, jedoch *ohne* Spannung, ergab aber dasselbe Bild, so daß wir mit Oberflächenwirkungen zu rechnen haben.

Daß Strömungen überhaupt in der ersten kristallin-flüssigen Phase eine röntgenographisch nachweisbare Ausrichtung bewirken, haben wir durch

einen besonderen Versuch nachweisen können. Dadurch nämlich, daß wir den Wärmekontakt an der einen Seite unseres Töpfchens besser machten als an der anderen, wurde eine Zirkulation in Richtung des Temperaturgefälles hervorgerufen, die optisch gut sichtbar war. Die Röntgenaufnahme dieses Zustandes zeigte nunmehr gut eine Aufspaltung, und zwar im Sinne einer Parallelrichtung der Moleküle längs der Strömung.

Eine Ausrichtung der Moleküle in der ersten kristallin-flüssigen Phase durch reine Strömung ist unseres Wissens noch nicht nachgewiesen worden.

Schließlich beschreiben wir noch einen weiteren zu diesem Abschnitt gehörenden Versuch, dessen Deutung als Stütze der Ansicht Zochers und Friedels von der Querstellung der Moleküle zum elektrischen Felde betrachtet werden kann. Bei diesem Versuch machten wir uns die Tatsache zunutze, daß diese Substanzen sich auf Glas einachsig aufrichten (die optische Achse senkrecht zur Glasfläche), wenn man das Glas längere Zeit mit heißer Chromschwefelsäure behandelt. Schmilzt man dann etwas Substanz zwischen Objektträger und Deckglas auf, so erhält man einachsig aufgerichtete Stellen.

Wir benutzten wieder den oben beschriebenen, bis auf einen schmalen Spalt mit Platin bestäubten Objektträger. Brachten wir nun die Substanz auf die eben beschriebene Art unter ein Deckgläschen in möglichst dünner Schicht auf den Objektträger so, daß der Spalt mit Substanz überdeckt war, so konnte man einzelne Stellen beobachten, die bei gekreuzten Nicols dunkel waren, beim Drehen des Präparates dunkel blieben und sich so als einachsig aufgerichtet erwiesen. Legten wir nun ein Feld von etwa 1000 Volt/cm an, dann zeigten diese Stellen keine merkliche Veränderung.

Bei diesem Versuch standen also die Molekülachsen senkrecht zur Feldrichtung und behielten diese Orientierung auch bei Erregung des Feldes bei.

Zusammenfassend können wir demnach sagen:

Da das p-Azoxyanisol und das Dianisaldazin die Längsachse ihrer Moleküle senkrecht zu der Richtung des elektrischen Feldes stellen, ist die röntgenographisch gefundene Ausrichtung als Strömungsausrichtung zu betrachten.

An dieser Stelle scheint noch eine Bemerkung über Arbeiten Kasts am Platze[1]), die sich mit der Ausrichtung der Moleküle des p-Azoxyanisols im elektrischen Gleich- und Wechselfelde beschäftigt.

[1]) Diese Mitteilung ist in den Diskussionsbemerkungen im Sonderheft der ZS. f. Krist. **79**, 315, 1931 erschienen. Inzwischen auch: ZS. f. Phys. **71**, 39, 1931.

Im Gleichspannungsfelde und im Wechselfelde niedriger Frequenz erhielt Kast dieselben Versuchsergebnisse wie wir. Die Moleküle stellen sich parallel zu den Kraftlinien. Mit einem Wechselfelde von 10^6 Hertz zeigt das Röntgenbild dagegen eine Senkrechtstellung der Moleküle zum Felde an. Kast schließt aus diesen Befunden, daß das Dipolmoment in der Richtung der langen Molekülachsen liegt, und daß dieser Dipol bei hohen Frequenzen seine richtende Wirkung verliert.

Unseren vorher angestellten Überlegungen folgend, möchten wir eine davon abweichende Erklärung dieser Versuchsergebnisse vorziehen. Solange es sich um Gleich- und langsame Wechselfelder handelt, halten wir die Bewegung der verunreinigenden Partikeln für die Ausrichtungsursache.

Daß diese Partikeln bei hohen Frequenzen ihre beschriebene Wirkung nicht ausüben, erklären wir dadurch, daß hier die beschleunigende Kraft in Anbetracht der relativ großen Masse eine zu kurze Zeit wirkt, um diesen Teilchen eine merkliche Bewegung zu erteilen: sie bleiben praktisch in Ruhe, die Strömung fällt fort. Entsprechend unserem aus optischen Beobachtungen gezogenen Schluß, daß das Dipolmoment quer zur Längsrichtung liegt, würden wir damit unschwer die Erklärung haben, daß jetzt die Ausrichtung senkrecht zum Felde erfolgt, da ja die Behinderung durch die Strömung fortfällt, wobei wir allerdings, anders als Kast, zulassen, daß das Dipolmoment diesen Frequenzen folgen kann.

Eine Notwendigkeit jedoch, auf die Querrichtung des Dipolmomentes hieraus zu schließen, besteht nicht, denn wenn man wie Kast annimmt, daß die Dipole hohen Frequenzen nicht folgen können, so bleibt nunmehr nur noch die dielektrische Anisotropie als Ursache für eine mögliche Ausrichtung übrig. Da das Maximum der dielektrischen Anisotropie in der Querrichtung des Moleküls liegt, so wird sich also auch in diesem Falle das Molekül senkrecht zu der Feldrichtung einstellen.

II. Phenetolazoxybenzoesäureallylester und p-Äthoxybenzalaminozimtsäuremethylester. Wir gehen nun zu den Stoffen der zweiten Gruppe über, die in der ersten kristallin-flüssigen Phase röntgenographisch einerseits und optisch andererseits ein fast gleiches Verhalten zeigten.

Den Erfahrungen zufolge, die wir in dem vorhergehenden Abschnitt beschrieben haben, war vorauszusehen, daß die Röntgenaufnahmen mit nicht isolierten Elektroden wieder eine Ausrichtung der Moleküle derart ergeben würden, daß ihre langen Achsen sich in die Feldrichtung stellen, denn auch bei diesen Stoffen traten dieselben optisch beobachtbaren Strömungserscheinungen auf. Wenn man nun die Ausrichtung auf die Strömung der Fremdteilchen in Zusammenhang mit der langgestreckten

Form der Moleküle zurückführt, so kann man verallgemeinernd schließen, daß auch die Stoffe der vorliegenden Gruppe bestrebt sein werden, die Moleküle so zu stellen, daß ihre lange Achse in die Strömungsrichtung fällt.

Obwohl, wie aus dem oben Gesagten erhellt, eine röntgenographische Untersuchung dieser Substanzen sich erübrigte, machten wir vom Phenetolazoxybenzoesäureallylester bei 82° eine Aufnahme mit einem Felde von 900 und eine andere mit 5000 Volt/cm (Fig. 2). Den p-Äthoxybenzalaminozimtsäuremethylester untersuchten wir in einem Felde von 5000 Volt/cm bei 180°. In allen Fällen erhielten wir die erwartete Ausrichtung. Der Halo war also so gespalten, daß die Verbindungslinie der Sichelmaxima senkrecht auf der Feldrichtung stand, d. h. die Moleküle stehen parallel zur Feldrichtung.

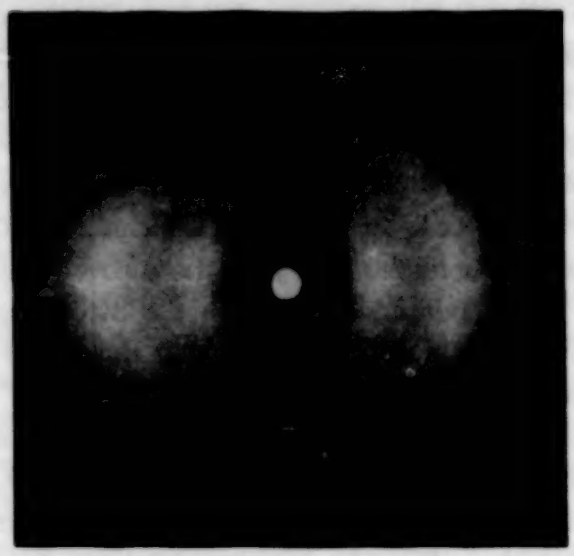


Fig. 2. Phenetolazoxybenzoesäureallylester 82°, kristallin-flüssig I.
Elektrisches Feld 900 Volt/cm. Feldrichtung: ↑

Bei diesen Substanzen, die ja unsymmetrisch gebaut sind, würde die gefundene Ausrichtung im Einklang mit der Ansicht Zochers sein, die ja hier eine solche Einstellung verlangt. Wir können aber nach den beim p-Azoxyanisol und beim Dianisaldazin mit der Strömung gemachten Erfahrungen die Röntgenaufnahmen nicht als Stütze dafür betrachten. Wir haben deshalb auch mit diesen Substanzen polarisationsoptische Beobachtungen vorgenommen, wie sie Zocher beim Äthoxybenzalaminozimtsäureäthylester angestellt hat. Sie seien hier nochmals kurz angedeutet:

Wir benutzten wieder den bis auf einen schmalen Streifen mit Platin bestäubten Objektträger. Wählt man eine Spaltbreite von höchstens 1 mm und eine Potentialdifferenz zwischen den Elektroden von 220 Volt, so beobachtet man bei genügend dünnen Schichten zwischen Objektträger und Deckglas folgendes: Ohne Feld ist das ganze Gesichtsfeld dunkel, d. h. es liegt die „einachsige Aufrichtung" vor. Schaltet man nun das Feld ein, so erscheint ein buntes Farbenbild. Schaltet man das Feld wieder aus, so stellt sich ebenso schnell das alte Bild wieder her. [Im Sinne der

Ausführungen Ornsteins[1]) möchten wir nebenbei darauf hinweisen, daß dieser Vorgang auch hier im elektrischen Felde ein zeitlicher ist.] Beim Einschalten des Feldes werden erst die Spalträuder hell. Diese beiden hellen Fronten laufen dann parallel zum Spalt zur Spaltmitte. Ihnen folgen die verschiedensten Farben, die, da die Schichtdicke des Präparats nicht gleichmäßig ist, in stetiger Folge den Farben der Keilskale entsprechen. Mit Hilfe eines Gipsplättchens (Rot I) kann man sich leicht davon überzeugen, daß die Moleküle hier anders als beim p-Azoxyanisol und Dianisaldazin sich *parallel* zu den Kraftlinien stellen.

Eine Erweiterung des geschilderten Versuchs beschreiben wir hier besonders, weil daraus hervorgeht, daß bei diesen Beobachtungen eine Strömung, die die Deutung des Versuchs als wirkliche Ausrichtung von Dipolen im elektrischen Felde zweifelhaft machen könnte, nicht vorlag.

Wählt man in der eben beschriebenen Versuchsanordnung einen etwas breiteren Spalt, so kann man es erreichen, daß bei eingeschaltetem Felde in der Mitte des Spaltes ein einachsig aufgerichteter Streifen stehenbleibt. Durch Wahl der Spaltbreite kann man die Breite dieses stehenbleibenden Streifens in gewissen Grenzen variieren (in Fig. 4 ist dieser Streifen verhältnismäßig breit). Der übrige Teil des Spaltes zeigt die geschilderten Eigenschaften. Wenn nun eine auf die Moleküle richtend wirkende Strömung vorläge, dann müßte sie natürlich auch den einachsig aufgerichteten Streifen durchsetzen. In diesem Falle müßte mindestens ein Teil des Streifens seine Aufrichtung verlieren. Da das aber nicht der Fall ist, kommen wir zu dem Ergebnis, daß eine Strömung nicht die Ursache der Richtungsänderung sein kann. *Die Behauptung Zochers, daß die ungleichendigen Moleküle kristallin-flüssiger Stoffe die lange Achse in die Richtung des elektrischen Feldes stellen, wird dadurch gestützt.*

Versuche mit isolierten Elektroden haben wir in Anbetracht des negativen Ausfalls der entsprechenden Versuche des vorigen Abschnittes hier nicht vorgenommen.

Mit dem Phenetolazoxybenzoesäureallylester haben wir dann noch den beim p-Azoxyanisol oben beschriebenen Versuch wiederholt, die durch Wärmegefälle hervorgerufene Strömungsausrichtung im Röntgenbilde nachzuweisen. Wir erhielten die erwartete Ausrichtung, wenn auch nur schwach.

---

[1]) L. S. Ornstein, Experimentelle und theoretische Begründung der Schwarmbildung in flüssigen Kristallen. Sonderheft der ZS. f. Krist. **79**, 101, 1931.

C. Die zweite kristallin-flüssige Phase[1]).

Die beiden letztbesprochenen Substanzen weisen zwei kristallin-flüssige Phasen auf. Wir haben bei ihnen die Einwirkung des elektrischen Feldes auch in der kristallin-flüssigen Phase mit dem tieferen Temperaturintervall[1]) untersucht.

1. Der Phenetolazoxybenzoesäureallylester. Bei der Temperatur von 73° und einer Potentialdifferenz von 900 Volt/cm sowie von 5000 Volt/cm erhielten wir beim Phenetolazoxybenzoesäureallylester stets eine Aufspaltung des Halos. Dabei war es gleichgültig, ob wir das Feld anlegten, erst als sich die Substanz schon in der Untersuchungsphase befand (also auf 73°), oder ob wir bei eingeschaltetem Felde die Substanz sich aus der amorphen Schmelze (also über 100°) bis zur Untersuchungsphase abkühlen ließen.

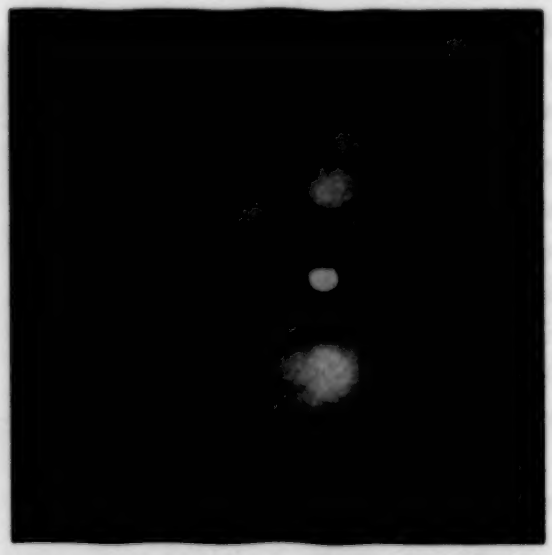


Fig. 3. Phenetolazoxybenzoesäureallylester 72°, kristallin-flüssig II.
Elektrisches Feld 5000 Volt/cm. Feldrichtung: ↑

Das Wesentliche dabei scheint uns der Umstand zu sein, daß die Aufspaltung des Halos bei dieser Phase in einer Richtung erfolgte, die nunmehr *senkrecht* zu der Aufspaltungsrichtung in der höher temperierten Phase lag. Die Verbindungslinie der Sichelmitten lag jetzt nämlich *parallel* zur Feldrichtung, d. h. jetzt liegen die langen Achsen der Moleküle *senkrecht* zur Feldrichtung (Fig. 3).

Hierin offenbart sich also, ohne Rücksicht auf spätere Deutung, ein deutlicher Unterschied zwischen den beiden Phasen derselben Substanz.

Ursprünglich[2]) glaubten wir hier einen wichtigen Fingerzeig für die elektrischen Bildungsursachen der kristallinen Flüssigkeiten gefunden zu haben. Unsere Erfahrung mit der konvektiven Strömung, die wir vorstehend beschrieben haben, ließ uns jedoch dann zu einer anderen Deutung gelangen, denn auch bei dieser Substanz und in dieser, der tiefer temperierten Phase war ein Stromdurchgang (etwa 10^{-7} Amp.) nachweisbar.

[1]) Smektisch nach Friedel.

[2]) Diese Aufnahmen gehören zu den ersten, die wir bei dieser Untersuchungsreihe vornahmen.

Wir möchten diesen Konvektionsstrom wie oben als die eigentliche Ursache der Ausrichtung ansehen und kommen dann, in Verbindung mit der Friedelschen Hypothese von der Struktur dieser Phase, zu einer plausiblen Deutung des Befundes.

Wenn sich nämlich — nach Friedel — die Moleküle in dieser Phase in Ebenen anordnen, und zwar so, daß die langen Molekülachsen in die Richtung des Ebenenlotes zeigen, so ist es wohl notwendig, hier einen festeren seitlichen Zusammenhalt der Moleküle anzunehmen, als in der höher temperierten Phase. Fremdkörper, auf die eine treibende Kraft wirkt,

Fig. 4. Phenetolazoxybenzoesäureallylester. I. kristallin-flüssige Phase im elektrischen Felde. Gekreuzte Nikols, Mitte einachsig aufgerichtet. Feldrichtung: ↖

werden dann nicht mehr die Möglichkeit haben, diese Ebenen transversal zu durchdringen, sondern werden gezwungen sein, sich entlang der Oberflächen dieser Ebenen zu bewegen. Actio und reactio müssen es allmählich bewirken, daß diese Oberflächen sich schließlich in die Bahnrichtung der Fremdteilchen, d. h. in die elektrische Feldrichtung stellen, ihre Lote also senkrecht dazu. Dies ist dann auch die Richtung der langen Molekülachsen, und das ist es auch, was unsere Röntgenaufnahmen ergaben.

In Umkehrung des geschilderten Gedankenganges kann man dann unseren Befund als *eine Stütze der Anschauung* betrachten, *nach der in der tiefer temperierten Phase eine ebene Anordnung der Moleküle vorhanden ist.* Ob aber in diesen Ebenen statistische Unordnung herrscht

(Friedel) oder ob in ihnen eine zweidimensionale Ordnung vorhanden ist (Alexander-Herrmann), kann daraus nicht entschieden werden[1]).

11. Der p-Äthoxybenzalaminozimtsäuremethylester. Entgegen unserer Vermutung ließ sich beim p-Äthoxybenzalaminozimtsäuremethylester unter genau denselben Versuchsbedingungen wie in I. eine Ausrichtung nicht erzielen.

Dieses Ergebnis erscheint um so sonderbarer, als man nach der optischen Analogie dieser Substanz mit dem Phenetolazoxybenzoesäureallylester und den im vorigen Abschnitt erwähnten Röntgenuntersuchungen in der zweiten kristallin-flüssigen Phase auch hier von der Anordnung der Moleküle in Friedelschen Ebenen überzeugt sein muß.

Wenn wir nun das Fehlen der Ausrichtung erklären wollen, so werden wir auch hier die Ursache in Dingen zu suchen haben, die mit der Strömung zusammenhängen. Es lag nun die Vermutung nahe, daß die sich im Röntgenbilde offenbarende Verschiedenheit im Verhalten des p-Äthoxybenzalaminozimtsäuremethylesters und des Phenetolazoxybenzoesäureallylesters im elektrischen Felde auch mit einer Verschiedenheit des optischen Strömungsbildes dieser beiden Substanzen verbunden ist, falls man also die Konvektion zur Erklärung heranziehen will. Aus diesem Grunde haben wir die Strömungsbilder dieser Substanzen einer besonderen Betrachtung unterzogen.

Der Phenetolazoxybenzoesäureallylester (Fig. 5), der eine Ausrichtung im Felde ergeben hatte, zeigte unter den geschilderten Versuchsbedingungen im Quarztöpfchen einen verhältnismäßig großen Stromdurchgang (etwa 5 bis $10 \cdot 10^{-7}$ Amp.). Das Strömungsbild, das sich dabei bietet, läßt sich mit einem Sehnenbündel vergleichen, das von einer Elektrode zur anderen gespannt ist, dessen einzelne Sehnen sich langsam in Feldrichtung gegeneinander verschieben, die einen von links nach rechts, die anderen entgegengesetzt.

Ganz anders beim p-Äthoxybenzalaminozimtsäuremethylester. Hier fehlt eine gleichmäßige Bewegung. Bei 155° und 5000 bis 6000 Volt/cm zeigt sich ein Stromdurchgang von etwa $0{,}5 \cdot 10^{-7}$ Amp. Legt man das Feld an, so entsteht keineswegs das einem Sehnenbündel vergleichbare Bild, vielmehr bilden sich einzelne schmale Kanäle (Fig. 6 und 7), die in

[1]) Wir haben bei dieser Substanz und der im folgenden besprochenen, dem p-Äthoxybenzalaminozimtsäuremethylester, die von den Herren M. de Broglie und E. Friedel (15) angestellten Versuche wiederholt und analoge Resultate erhalten, so daß auch diese Versuche als Stütze für die Friedelsche Ebenenhypothese gelten können.

mehr oder weniger gewundenen Bahnen von einer Elektrode zur anderen führen und sich durch besondere Helligkeit abheben. In diesen Kanälen

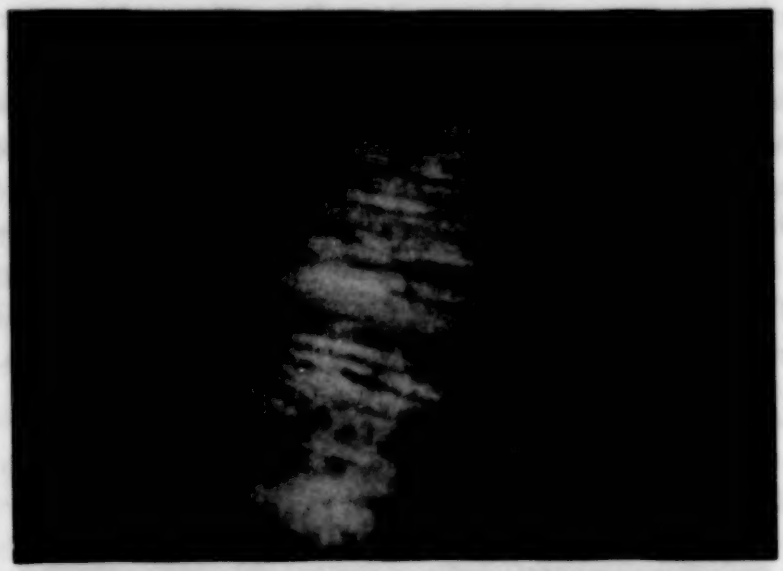


Fig. 5. Phenetolazoxybenzoesäureallylester. Strömungsbild der II. kristallin-flüssigen Phase im elektrischen Felde. Feldrichtung: ↖

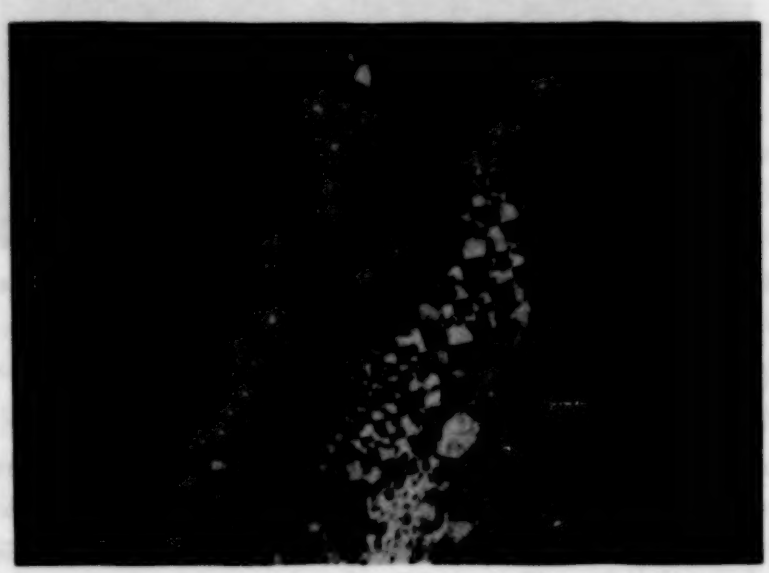


Fig. 6. P-Äthoxybenzalaminozimtsäuremethylester. II. kristallin-flüssige Phase ohne Feld.

verlief eine Strömung, und zwar schien die dort fließende Substanz (Verunreinigungen?) sehr wenig zäh zu sein. Daneben beobachteten wir kleinere Gebiete, die sich als ganze langsam bewegten.

Aus der grundsätzlichen Verschiedenheit dieser Erscheinungen scheint uns hervorzugehen, daß die Art der Turbulenz einen Hinweis auf eine Erklärungsmöglichkeit für das Fehlen der Ausrichtung beim p-Äthoxybenzalaminozimtsäuremethylester gibt. Beim Phenetolazoxybenzoesäureallylester haben wir einen zehnmal so großen Stromdurchgang und eine ganz gleichmäßige Strömung, beim p-Äthoxybenzalaminozimtsäuremethylester einen geringen Stromdurchgang und eine völlig unregelmäßige Strömung.

Sucht man nun nach einer Ursache für dieses Verhalten, so läßt sie sich in der beim p-Äthoxybenzalaminozimtsäuremethylester anders gearteten Textur erblicken, wobei wir den Begriff Textur auf die Größe und die Lagerung der Kristallite ausdehnen möchten.

Fig. 7. P-Äthoxybenzalaminozimtsäuremethylester. Strömungsbild der II. kristallin-flüssigen Phase im elektrischen Felde. Feldrichtung: ←

In Analogie zu den festen Kristallen, die in Kristalliten von einer Größe vorliegen, die von Stoff zu Stoff variiert, ist es wohl nicht übertrieben hypothetisch anzunehmen, daß die „Kristallite" der smektischen Phase ebenfalls von Stoff zu Stoff eine verschiedene Größe besitzen werden. Während nun kleine „Kristallite" durch Verunreinigungsteilchen ausgerichtet werden können, werden umgekehrt bei großen „Kristalliten" die Verunreinigungsteilchen diesen ausweichen müssen.

Im ganzen läuft diese Erklärung also darauf hinaus, daß eine Ausrichtung durch Strömung nur eintreten kann, falls die „Ebenenkristallite" klein genug sind. Sind diese „Kristallite" zu groß, so tritt eine Ausrichtung nicht ein.

Aber auch ohne auf texturelle Unterschiede zurückzugreifen, kann man sich das verschiedene Verhalten der beiden Substanzen einfach durch Zähigkeitsunterschiede erklären.

Zusammenfassung.

Mit Hilfe der röntgenographischen Methode unter Zuhilfenahme polarisationsoptischer Beobachtungen werden die flüssigen Phasen folgender vier Substanzen in bezug auf ihr Verhalten im elektrischen Felde untersucht:

1. p-Azoxyanisol,
2. Dianisaldazin,
3. Phenetolazoxybenzoesäureallylester und
4. p-Äthoxybenzalaminozimtsäuremethylester.

I. Röntgenaufnahmen an allen vier Substanzen in der amorphen Phase zeigen keine Aufspaltung der Halos, ebenso wie die optischen Beobachtungen eine Ausrichtung der Moleküle dieser Phase durch das elektrische Feld nicht erkennen lassen.

II. Die entsprechenden Röntgenaufnahmen in der ersten kristallin-flüssigen Phase geben bei *allen* vier Substanzen eine Aufspaltung des Halos, und zwar im Sinne einer *Parallel*-Stellung der langen Molekülachsen zur Feldrichtung. Die polarisationsoptischen Beobachtungen zeigen nun, daß die Substanzen 1 und 2 die langen Achsen der Moleküle *senkrecht* zur Feldrichtung stellen. Von den langen Molekülachsen der Substanzen 3 und 4 wird optisch gezeigt, daß sie sich im elektrischen Felde *parallel* zur Feldrichtung stellen, und daß dieses Ergebnis durch eine mögliche Strömung nicht vorgetäuscht wird. Die im Röntgenbilde gefundene Ausrichtung bei den Substanzen 1 und 2 muß, da die röntgenographischen und optischen Befunde sich widersprechen, als Strömungsausrichtung gedeutet werden und bei den Substanzen 3 und 4 kann sie nicht mehr als Stütze für die Behauptung, daß die langen Achsen dieser Moleküle sich parallel zu der Feldrichtung stellen, betrachtet werden.

III. Es wird das Vorhandensein der Strömungsausrichtung auch bei der Strömung durch Wärmeunterschiede gegenüberliegender Stellen des Quarztöpfchens in der ersten kristallin-flüssigen Phase bei den Substanzen 1 und 3 im Röntgenbilde nachgewiesen.

IV. Röntgenaufnahmen zeigen, daß bei der Substanz 3 in der zweiten kristallin-flüssigen Phase sich die langen Molekülachsen *senkrecht* zur Feldrichtung stellen. Unter Hinzuziehung der Friedelschen, auch durch anderweitige Versuche belegten Hypothese, daß sich die Molekeln in dieser

Phase in Ebenen anordnen, kann auch dieser Effekt als Strömungsausrichtung gedeutet werden.

V. Bei der Substanz 4 wird eine Beeinflussung der zweiten kristallinflüssigen Phase durch das elektrische Feld nicht erzielt. Das Fehlen der Ausrichtung wird, da das Vorhandensein der Friedelschen Ebenen bei den Substanzen 3 und 4 röntgenographisch nachgewiesen wurde, auf texturelle Unterschiede zwischen diesen beiden Substanzen zurückgeführt.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für die Überlassung von Apparaten, sowie für die Gewährung eines Stipendiums an den einen von uns zum Dank verpflichtet.

Unser besonderer Dank gebührt Herrn Geh. Rat Vorländer für die Überlassung der sonst schwer zu beschaffenden Substanzen.

Literaturverzeichnis.

1. H. Zocher, ZS. f. phys. Chem. (A) **142**, 186, 1929.
2. L. S. Ornstein, Ann. d. Phys. **74**, 445, 1924.
3. W. Kast, ZS. f. Phys. **42**, 81, 1927; Ann. d. Phys. **83**, 391, 1927.
3a. W. Kast, ZS. f. Phys. **71**, 39, 1931.
4. G. Friedel, Ann. de phys. **19**, 273, 1922.
5. L. Ebert u. H. v. Hartel, Phys. ZS. **28**, 786, 1927.
6. W. Kast, Ann. d. Phys. **73**, 145, 1924.
7. M. Jezewski, Journ. de phys. **5**, 59, 1924.
8. H. Zocher, Phys. ZS. **28**, 790, 1927.
9. G. u. E. Friedel, ZS. f. Krist. **79**, 54, 1931.
10. W. Kast, ebenda **79**, 146, 1931.
11. P. W. Glamann, K. Herrmann, A. H. Krummacher, ebenda **74**, 73, 1930.
11a. K. Herrmann, Ergebnisse der technischen Röntgenkunde II, S. 23, 1931.
12. W. Kast, Ann. d. Phys. **83**, 418, 1927.
13. R. Schenk, ZS. f. Krist. **79**, 272, 1931.
14. A. Angeli, Über die Konstitution der Azoxyverbindungen. Stuttgart 1913. Aus der Herzschen Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge.
15. M. de Broglie u. E. Friedel, C. R. **176**, 738, 1923.

Berlin, Institut für physikal. Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

Über die Bestimmung des mechanischen Momentes des Cäsiumkernes aus der Hyperfeinstruktur einiger Cs^+-Linien.

Von **Hans Kopfermann** in Berlin-Dahlem.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 3. November 1931.)

Aus der Einordnung der Hyperfeinstrukturen von neun Cs^+-Linien in ein Termschema ergibt sich die Größe des mechanischen Momentes des Cs^+-Kernes mit hoher Wahrscheinlichkeit zu $i = {}^7/_2$.

1. Im Gegensatz zum Spektrum des neutralen Cäsiums, in dem nur die Linien der beiden Absorptionsserien eine (aus zwei Komponenten bestehende) Hyperfeinstruktur besitzen, zeigt das Spektrum des einfach ionisierten Cäsiums eine Fülle schöner zum Teil recht komplizierter Hyperfeinstrukturen. Filippow und Gross[1]) haben bisher als einzige auf diese Strukturen hingewiesen. Da sie aber mit einem Interferometer von nicht genügendem Auflösungsvermögen gearbeitet haben, konnten sie das wahre Strukturbild der Cs^+-Linien nicht erkennen. Infolgedessen war es nicht möglich, auf Grund ihrer Messungen das Hyperfeinstrukturtermschema des Cs^+ anzugeben.

In den Versuchen, die im folgenden beschrieben werden, gelang es, einen Teil der im Sichtbaren gelegenen Cs^+-Hyperfeinstrukturen wirklich aufzulösen und in ein Termschema einzuordnen. Dabei ergab sich für das mechanische Moment des Cäsiumkernes mit hoher Wahrscheinlichkeit der Wert $i = {}^7/_2$[2]).

2. Der Spektralapparat bestand aus einem Perot-Fabry-Etalon mit einem Zeissschen Dreiprismenapparat konstanter Ablenkung als Vorzerleger. Die Etalonplatten waren so stark versilbert[3]), daß bei Plattenabständen von 7 mm noch im Violetten ein Auflösungsvermögen von $5 \cdot 10^5$ erreicht wurde.

---

[1]) A. Filippov u. E. Gross, ZS. f. Phys. **42**, 77, 1927.

[2]) Eine kurze Notiz über die Ergebnisse dieser Arbeit wurde bereits in den Naturwissensch. **19**, 675, 1931 veröffentlicht.

[3]) Auch an dieser Stelle möchte ich Herrn Ritschl für die Bereitwilligkeit danken, mit der er mir stets die Platten versilbert hat.

Da die Cs^+-Strukturen zum großen Teil aus vielen dicht nebeneinanderliegenden Komponenten bestehen, konnten im allgemeinen nur solche Etalonabstände benutzt werden, bei denen das Strukturbild das Dispersionsgebiet ausfüllte, ohne daß die verschiedenen Ordnungen sich überlagerten. Es war dadurch meist von vornherein festgelegt, welcher maximale Etalonabstand, d. h. welches maximale Auflösungsvermögen benutzt werden konnte. Die Linien sind infolgedessen je nach ihrer Gestalt mit sehr verschiedener Auflösung photographiert worden. Der jeweils maximale Etalonabstand ist bei den wiedergegebenen Strukturbildern vermerkt.

Als Lichtquelle diente ein Geisslerrohr aus gewöhnlichem Glas, das mit Helium von 1 bis 2 mm Druck gefüllt war (s. Fig. 1). Das in die Kapillare hineindestillierte metallische Cäsium erwärmt sich nach ganz kurzer Brenndauer der Lampe so weit, daß die Cs-Bogenlinien und bei günstigen Entladungsbedingungen auch die stärkeren Funkenlinien in genügender Intensität neben dem Heliumspektrum auftreten. Je enger die Kapillare und je niedriger der Eigendampfdruck des Cäsiums ist, um so günstiger wird das Intensitätsverhältnis von Funkenlinien gegen Bogenlinien. Im allgemeinen wurde mit einer 3 mm weiten Kapillare gearbeitet, die mit Preßluft gekühlt war. Die Betriebsstromstärke betrug im allgemeinen 50 mA bei einigen hundert Volt Klemmenspannung. Ohne Kühlung erhöht sich bei dieser Belastung der Lampe der Cs-Dampfdruck infolge von Stromwärme so sehr, daß die Cs-Funkenlinien fast völlig verschwinden und nur die Bogenlinien — nun allerdings in großer Intensität — auftreten. Durch entsprechende Kühlung läßt es sich auf diese Weise leicht erreichen, daß die Cs^+-Linien in der gewünschten Stärke erscheinen.

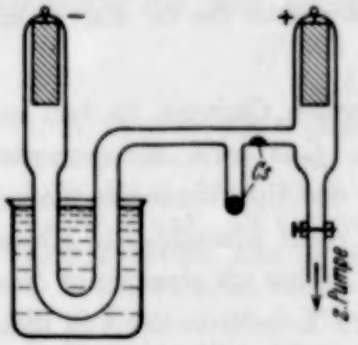


Fig. 1. Die Lichtquelle: Helium-Geisslerrohr mit einem Tropfen metallischen Cäsiums in der Kapillare.

Das Cäsium dampft ziemlich rasch aus den engen Teilen der Entladung in Richtung auf die Kathode heraus. Es wurde deshalb die Entladungsbahn an dem erweiterten U-Rohransatz gekühlt. Dort schlug sich stets nach etwa 1 Stunde Brenndauer der größte Teil des Cäsiums nieder, das dann ohne wesentlichen Verlust wieder in die Kapillare hineindestilliert werden konnte. Beobachtet wurde „end-on". Ein einziges Rohr dieser Art mit etwa $^1/_2$ g metallischen Cäsiums beschickt genügte für sämtliche Aufnahmen. Die Linien sind, solange man die Stromdichte nicht

zu hoch wählt, so schmal, wie man sie bei Hyperfeinstrukturaufnahmen benötigt.

Die Strukturen der blauen und violetten Linien konnten so meistens in 10 Minuten, die der grünen Linien in maximal 1 Stunde photographiert werden.

3. Die Einordnung eines Teiles der Cäsiumfunkenlinien in ein Multiplettermschema stammt von L. A. Sommer[1]), dessen Ergebnisse kürzlich von Laporte, Miller und Sawyer[2]) bestätigt und ergänzt worden sind. Fig. 2 gibt das Multiplettermschema der tiefsten bisher gefundenen Cs^+-Niveaus wieder[3]). Der Grundzustand ist ein $^1S_0$-Zustand, der durch die Elektronenkonfiguration $5p^6$ charakterisiert ist. Im Abstand von etwa 14 Volt darüber liegen 5 Terme, die der Anregung eines der sechs $5p$-Elektronen in einer $6s$- oder $5d$-Bahn entsprechen ($5p^5 6s$ bzw. $5p^5 5d$). Welcher dieser Terme einem $6s$-Elektron oder einem $5d$-Elektron zugeordnet werden muß, ist noch nicht bekannt. Man kennt aber mit Sicherheit die inneren Quantenzahlen j der Terme[4]). Diese sind jeweils neben den Energieniveaus vermerkt. Über dieser Termgruppe (im folgenden mit I bezeichnet) liegt im Abstand von 2 bis 3 Volt eine zweite Gruppe (II) mit der Elektronenkonfiguration $5p^5 6p$. Die Linien, die den Kombinationen dieser Gruppe mit der nächst tieferen entsprechen, liegen zum größten Teil im photographisch gut zugänglichen Gebiet des Spektrums, haben genügende

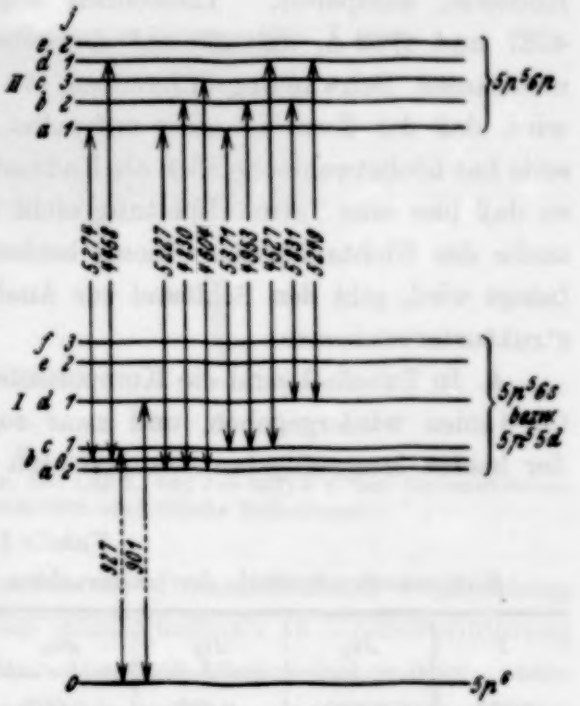


Fig. 2. Multiplettermschema der tiefsten bis jetzt bekannten Cs^+-Terme.

[1]) L. A. Sommer, Ann. d. Phys. **75**, 163, 1924.

[2]) O. Laporte, G. R. Miller u. R. A. Sawyer, Phys. Rev. **37**, 845, 1931.

[3]) Wegen des Zustandes Ib siehe S. 440, Anm. 2.

[4]) Die j-Werte sind aus dem Multiplettermschema allerdings nur bis auf eine additive ganze Zahl festgelegt. Die nachfolgenden Analysen der Hyperfeinstrukturaufspaltung der Terme zeigt jedoch, daß auch die Absolutwerte der j richtig gewählt sind.

Intensität und sind deshalb durch Untersuchung ihrer Hyperfeinstruktur zur Festlegung des Kernmoments besonders geeignet. Von diesen Linien sind diejenigen, deren Struktur genügend aufgelöst werden konnte, in Fig. 2 als Kombinationen eingetragen.

Unter ihnen fallen die Wellenlängen $\lambda = 5371$, 5274, 4527 und 4953 Å durch besonders geringe Komponentenzahl und durch einfache Gesetzmäßigkeit ihrer Abstands- und Intensitätsverhältnisse auf[1]). Das Aussehen dieser Linien läßt vermuten, daß es sich um Kombinationen zwischen Multiplettermen handelt, von denen nur einer, *entweder* Anfangs- *oder* Endterm, aufspaltet. Tatsächlich zeigen die Wellenlängen $\lambda = 5374$, 4527 und 4953 Å, die alle auf demselben Term (I *c*) endigen, keine gemeinsamen Schwingungsdifferenzen, wodurch die Annahme nahegelegt wird, daß der Term I *c* nicht aufspaltet. Die Linie $\lambda = 5274$ Å andererseits hat höchstwahrscheinlich als Endzustand einen Term (I *b*) mit $j = 0$[2]), so daß hier eine Termaufspaltung nicht erwartet werden kann. Die Tatsache des Nichtaufspaltens dieser beiden Terme, die im folgenden näher belegt wird, gibt den Schlüssel zur Analyse des gesamten Cs^+-Hyperfeinstrukturtermschemas.

4. In Tabelle 1 sind die Komponentenabstände der neun untersuchten Cs^+-Linien wiedergegeben, und zwar so, daß $\Delta\nu_1$ jeweils den Abstand der beiden langwelligsten Komponenten bedeutet.

Tabelle 1.

Komponentenabstände der untersuchten Cs^+-Linien gemessen in cm^{-1}.

λ	$\Delta\nu_1$	$\Delta\nu_2$	$\Delta\nu_3$	$\Delta\nu_4$	$\Delta\nu_5$	$\Delta\nu_6$
5831	0,080	0,083	0,097	0,042	0,132	—
5371	0,099	0,127	—	—	—	—
5274	0,100	0,128	—	—	—	—
5249	0,047	0,078	0,041	0,043	—	—
5227	0,172	0,135	0,113	0,094	0,121	—
4953	0,082	0,114	0,142	0,176	—	—
4830	0,167	0,125	0,104	0,078	0,069	0,059
4604	0,125	0,061	0,120	0,137	0,105	0,057
4527	0,094	0,118	—	—	—	—

[1]) Siehe Fig. 3b, 4b, 5b, 6b.

[2]) Der Term I *b* ist von den genannten Autoren nicht angegeben worden, läßt sich aber aus den Kombinationen $\lambda = 5274$ Å (II *a* → I *b*) und $\lambda = 4458$ Å (II *d* → I *b*) festlegen. II *a* und II *d* sind die einzigen Terme aus der Gruppe II mit $j = 1$. Da keine anderen Kombinationen des Zustandes I *b* vorkommen, muß man annehmen, daß er die innere Quantenzahl $j = 0$ besitzt. Die Existenz des Termes I *b* wird durch die Einordnung von $\lambda = 5274$ Å in das Hyperfeinstrukturterm schema gestützt.

a) $\lambda = 4953$ Å (II $b \rightarrow$ I c; $j = 2 \rightarrow j = 1$) ist fünffach. Die Abstände der Komponenten nehmen ebenso wie ihre Intensitäten nach langen Wellen hin in regelmäßiger Weise ab (siehe Fig. 3b und c). Unter der oben begründeten Annahme, daß I c nicht aufspaltet, stellen die Komponentenabstände zugleich die Intervalle der Hyperfeinstrukturterme von II b dar.

Zwei Tatsachen sprechen für die Richtigkeit dieser Annahme: 1. die gemessenen Abstände gehorchen der Landéschen Intervallregel, und zwar am besten für ein Kernmoment von $i = {}^7/_2$, wie Tabelle 2 zeigt; 2. die Intensitäten müßten sich gemäß dem in Fig. 3a angegebenen Termschema

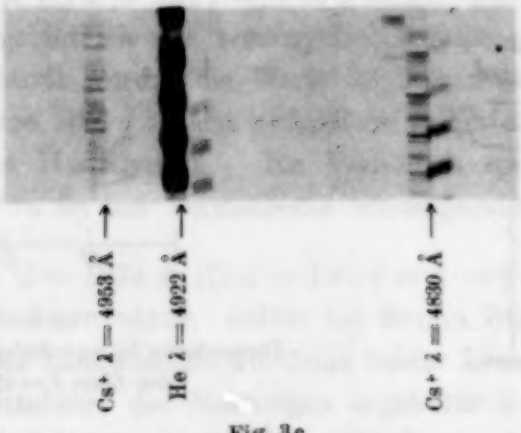


Fig. 3c.
Hyperfeinstrukturaufnahme der Cs^+-Linien $\lambda = 4953$ Å und $\lambda = 4830$ Å (7 mm Etalonabstand). (Die schrägen Interferenzstreifen sind falsche Reflexionen.)

wie 12 : 10 : 8 : 6 : 4 verhalten, wobei der Intensitätsabfall in Richtung abnehmender Abstände liegt. Dies steht qualitativ in Übereinstimmung mit der Beobachtung. Quantitative Aussagen können bisher über Intensitätsverhältnisse nicht gemacht werden, da noch keine Intensitätsmessungen vorliegen.

Tabelle 2.

Komponentenabstände der Linie $\lambda = 4953$ Å nach der Intervallregel für verschiedene Werte von i dargestellt.

$\Delta\nu$	$i = {}^5/_2$	$i = {}^7/_2$	$i = {}^{11}/_2$
0,176 cm^{-1}	${}^9/_2 \cdot 0{,}0390\,cm^{-1}$	${}^{11}/_2 \cdot 0{,}0320\,cm^{-1}$	${}^{13}/_2 \cdot 0{,}0230\,cm^{-1}$
0,142	${}^7/_2 \cdot 0{,}0406$	${}^9/_2 \cdot 0{,}0316$	${}^{11}/_2 \cdot 0{,}0258$
0,114	${}^5/_2 \cdot 0{,}0456$	${}^7/_2 \cdot 0{,}0326$	${}^9/_2 \cdot 0{,}0254$
0,082	${}^3/_2 \cdot 0{,}0546$	${}^5/_2 \cdot 0{,}0328$	${}^7/_2 \cdot 0{,}0234$

Das Hyperfeinstrukturtermschema der Linie 4955 Å ist mit den mutmaßlichen Gesamtquantenzahlen f in Fig. 3a wiedergegeben. Der Endzustand I c, der wegen $j = 1$ in drei Hyperfeinstrukturniveaus aufspalten

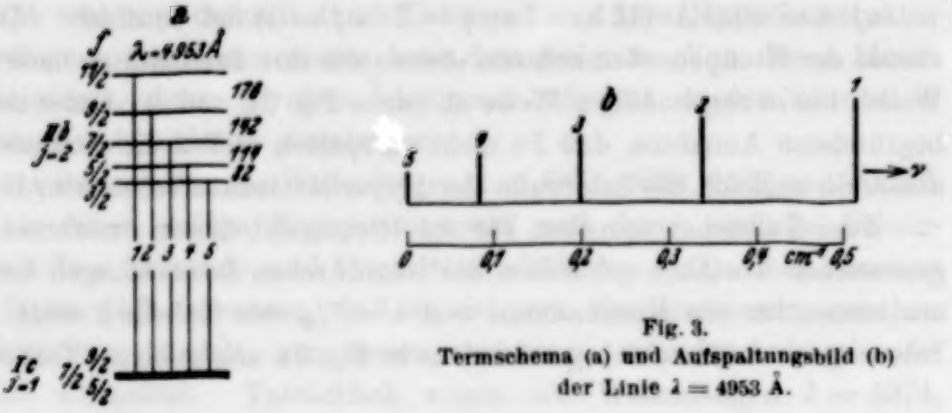


Fig. 3.
Termschema (a) und Aufspaltungsbild (b)
der Linie $\lambda = 4953$ Å.

Fig. 4.
Termschema (a) und Aufspaltungsbild (b)
der Linie $\lambda = 4527$ Å.

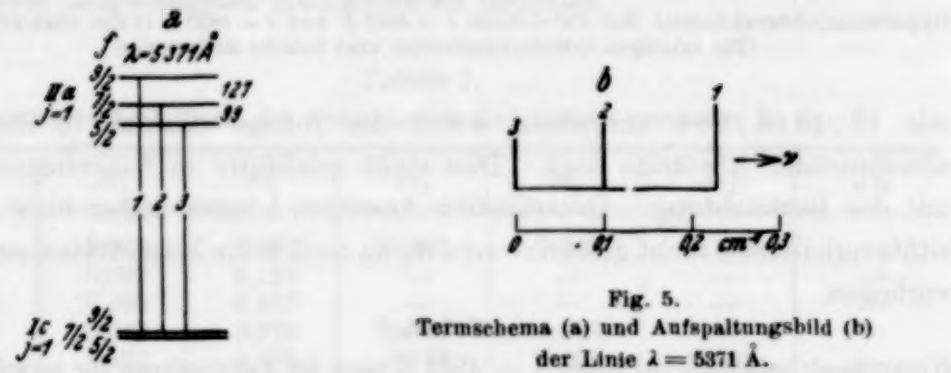


Fig. 5.
Termschema (a) und Aufspaltungsbild (b)
der Linie $\lambda = 5371$ Å.

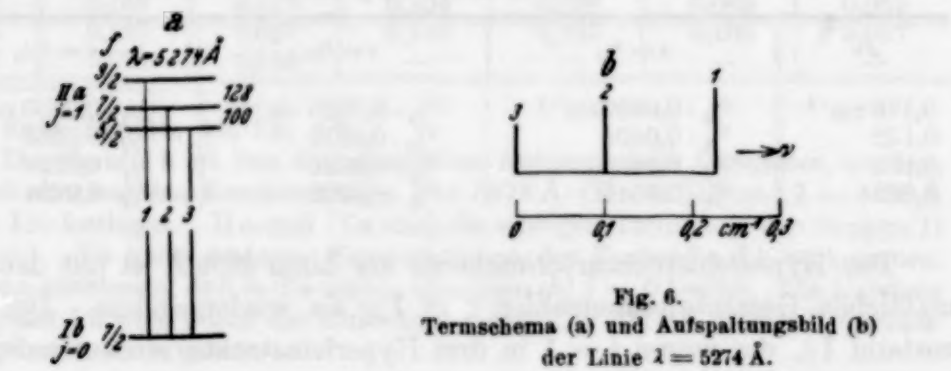


Fig. 6.
Termschema (a) und Aufspaltungsbild (b)
der Linie $\lambda = 5274$ Å.

sollte, scheint eine so schwache Kopplung mit dem Kernmagneten zu besitzen, daß der benutzte Spektralapparat die Aufspaltung nicht auflösen konnte.

b) Das Aufspaltungsbild der Linie $\lambda = 4527$ Å (II $d \rightarrow$ I c; $j = 1 \rightarrow j = 1$) ist in Fig. 4b wiedergegeben. Die Abstände der Komponenten betragen 0,118 und 0,094 cm^{-1}, die analog zu dem unter *a*) Gesagten zugleich die Intervalle des II *d*-Terms darstellen. Auch hier ist die Intervallregel für $i = {}^7/_2$ gut erfüllt. Fig. 4a zeigt das Termschema der Linie[1]).

c) $\lambda = 5371$ Å (II $a \rightarrow$ I c; $j = 1 \rightarrow j = 1$). Die Linie hat ein ähnliches Aufspaltungsbild wie die vorhergehende (siehe Fig. 5b). Für die Komponentenabstände wurden die Werte 0,127 und 0,099 cm^{-1} gemessen. Unter der Annahme, daß I c nicht aufspaltet, geben diese Werte zugleich die Intervalle des II *a*-Niveaus. Ihr Verhältnis spricht wiederum für $i = {}^7/_2$. In Fig. 5a ist das Termschema wiedergegeben.

d) Die Linie $\lambda = 5274$ Å (II $a \rightarrow$ I b; $j = 1 \rightarrow j = 0$) hat eine mit $\lambda = 5371$ Å *identische* Struktur. Selbst bei 20 mm Etalonabstand konnte ein Unterschied der Komponentenabstände beider Linien nicht festgestellt werden. Der Mittelwert der Messungen ergab für $\lambda = 5371$ Å die Abstände 0,128 und 0,100 cm^{-1}, für $\lambda = 5371$ Å die Abstände 0,127 und 0,099 cm^{-1} [siehe *c*)]. Diese völlige Übereinstimmung der Strukturen beider Linien muß in Verbindung mit dem unter *c*) Ausgeführten als Bestätigung dafür angesehen werden, daß beide Linien den II *a*-Zustand gemeinsam haben. Damit wird auch die Einordnung des I *b*-Zustandes gestützt.

Fig. 6a und b zeigen Termschema und Aufspaltungsbild der Linie 5274 Å.

Alle anderen untersuchten Linien zeigen durch unregelmäßige Lage ihrer Komponenten, daß sie Kombinationen darstellen, bei denen sowohl Anfangs- als Endterm aufspalten. Unter Benutzung der Intervalle der bisher analysierten Terme II *a*, II *b* und II *d* und der theoretischen Intensitäten, die dem Wert $i = {}^7/_2$ entsprechen, lassen sich auf Grund gleicher Schwingungsdifferenzen diese Linien zwanglos in das Termschema einordnen.

---

[1]) Die Termintervalle sind bei den Termschemata stets in Einheiten von 10^{-3} cm^{-1} angegeben.

Tabelle 3.

Intensitäten der Hyperfeinstrukturkomponenten berechnet für $i = {}^7/_2$.

Nr.	$j=1 \to j=1$		$j=1 \to j=2$		$j=2 \to j=1$		$j=2 \to j=2$		$j=3 \to j=2$	
	$f_1 \to f_2$	Int.	$f_1 \to f_2$	Int.	$f_1 \to f_2$	Int.	$f_1 \to f_2$	Int.	$f_1 \to f_2$	Int.
1	${}^9/_2 \to {}^9/_2$	18,3	${}^9/_2 \to {}^{11}/_2$	36	${}^{11}/_2 \to {}^9/_2$	36	${}^{11}/_2 \to {}^{11}/_2$	47,3	${}^{13}/_2 \to {}^{11}/_2$	70
2	${}^9/_2 \to {}^7/_2$	11,7	${}^9/_2 \to {}^9/_2$	11,7	${}^9/_2 \to {}^9/_2$	11,7	${}^{11}/_2 \to {}^9/_2$	12,7	${}^{11}/_2 \to {}^{11}/_2$	12.7
3	${}^7/_2 \to {}^9/_2$	11,7	${}^9/_2 \to {}^7/_2$	2,3	${}^9/_2 \to {}^7/_2$	18,3	${}^9/_2 \to {}^{11}/_2$	12,7	${}^{11}/_2 \to {}^9/_2$	47,3
4	${}^7/_2 \to {}^7/_2$	0,8	${}^7/_2 \to {}^9/_2$	18,3	${}^7/_2 \to {}^9/_2$	2,3	${}^9/_2 \to {}^9/_2$	19	${}^9/_2 \to {}^{13}/_2$	1,3
5	${}^7/_2 \to {}^5/_2$	11,6	${}^7/_2 \to {}^7/_2$	15,2	${}^7/_2 \to {}^7/_2$	15,3	${}^9/_2 \to {}^7/_2$	18,3	${}^9/_2 \to {}^9/_2$	19,4
6	${}^5/_2 \to {}^7/_2$	11,6	${}^7/_2 \to {}^5/_2$	6,4	${}^7/_2 \to {}^5/_2$	6,4	${}^7/_2 \to {}^9/_2$	18,3	${}^9/_2 \to {}^7/_2$	29,3
7	${}^5/_2 \to {}^5/_2$	6,4	${}^5/_2 \to {}^7/_2$	6,4	${}^5/_2 \to {}^7/_2$	6,4	${}^7/_2 \to {}^7/_2$	3,8	${}^7/_2 \to {}^9/_2$	3,3
8			${}^5/_2 \to {}^5/_2$	11,6	${}^5/_2 \to {}^5/_2$	11,6	${}^7/_2 \to {}^5/_2$	17,9	${}^7/_2 \to {}^7/_2$	21
9			${}^5/_2 \to {}^3/_2$	12	${}^3/_2 \to {}^5/_2$	12	${}^5/_2 \to {}^7/_2$	17,9	${}^7/_2 \to {}^5/_2$	15,7
10							${}^5/_2 \to {}^5/_2$	0,1	${}^5/_2 \to {}^7/_2$	5,7
11							${}^5/_2 \to {}^3/_2$	12	${}^5/_2 \to {}^5/_2$	18,3
12							${}^3/_2 \to {}^5/_2$	12	${}^5/_2 \to {}^3/_2$	6
13							${}^3/_2 \to {}^5/_2$	8	${}^3/_2 \to {}^5/_2$	8
14									${}^3/_2 \to {}^3/_2$	12
15									${}^1/_2 \to {}^3/_2$	10

c) Bei der Linie $\lambda = 5227$ Å ($11\,a \to 1\,a$; $j = 1 \to j = 2$) ist die Aufspaltung des $II\,a$-Niveaus bekannt. Die Analyse der Komponentenabstände ergibt ein Termschema, wie es in Fig. 7a gezeichnet ist. Fig. 7b zeigt das daraus abzulesende Aufspaltungsbild. Die aus den Intensitäts-

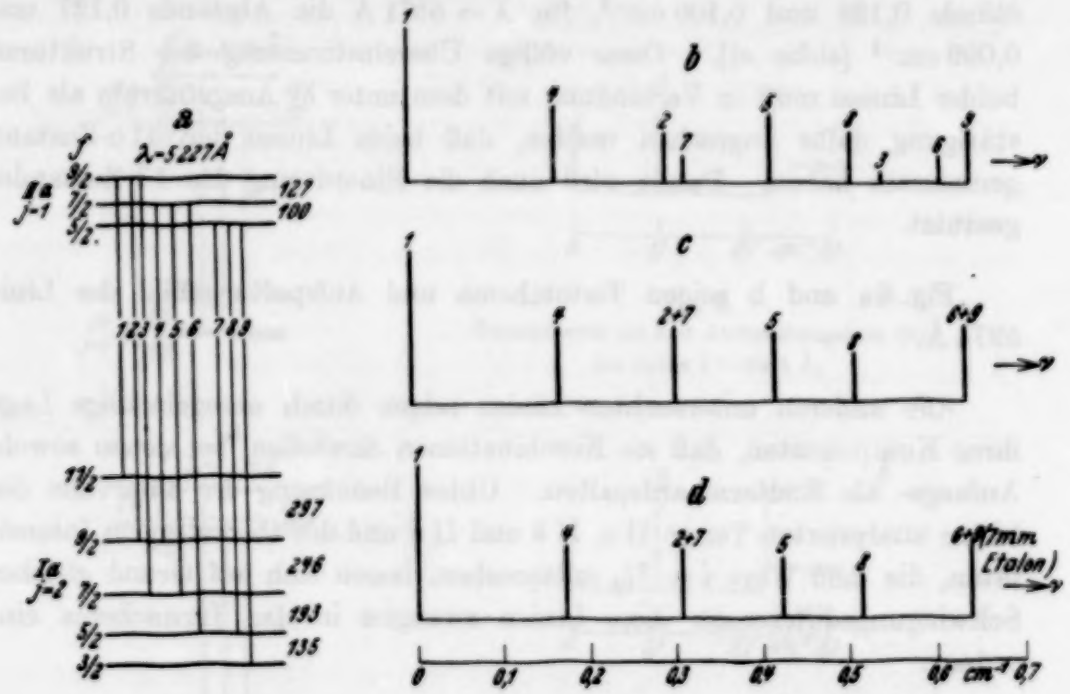


Fig. 7.

Termschema (a), theoretisches Aufspaltungsbild (b), vereinfachtes Aufspaltungsbild (c) und gefundene Hyperfeinstruktur (d) der Linie $\lambda = 5227$ Å.

regeln für $i = {}^7/_2$ berechneten Intensitäten sind in Tabelle 3 wiedergegeben und für den hier in Betracht kommenden Übergang in Fig. 7b maßstäblich eingetragen. Die Komponenten 2 und 7 bzw. 6 und 9 konnten bei einem Etalonabstand von 7 mm, der maximal für diese Linie benutzt wurde, noch nicht getrennt werden; die schwache Komponente 3 wurde nicht beobachtet. Trägt man im Schwerpunkt der jeweils nicht aufgelösten Komponenten die resultierende Intensität dieser Komponenten ein, so erhält man ein Aufspaltungsbild, das mit der Beobachtung vergleichbar ist. Fig. 7c ist das so gewonnene theoretische Strukturbild, das mit dem experimentell gefundenen (Fig. 7d) sehr gut übereinstimmt. Die Intensitäten in Fig. 7d sind Schätzungen, die nur in dem Sinne gelten sollen, daß etwa (6 + 9) größer als 8 oder 5 und von annähernd gleicher Intensität wie die beiden ungefähr gleich starken Komponenten 4 und (2 + 7) sind.

Die Termintervalle des 1 a-Zustandes, die sich aus dieser Analyse ergeben, sind:

$$0{,}297 = {}^{11}/_2 \cdot 0{,}0540 \text{ cm}^{-1}.$$
$$0{,}246 = {}^{9}/_2 \cdot 0{,}0546 \text{ „}$$
$$0{,}193 = {}^{7}/_2 \cdot 0{,}0552 \text{ „}$$
$$0{,}134 = {}^{5}/_2 \cdot 0{,}0536 \text{ „}$$

f) Mit Hilfe dieser Intervalle läßt sich nun die Linie $\lambda = 4880$ Å in das Termschema einordnen. Sie hat mit $\lambda = 4953$ Å den Anfangsterm II b, mit $\lambda = 5227$ Å den Endterm I a gemeinsam. Aus den bekannten Hyperfeinstrukturintervallen dieser Terme ergibt sich nach Fig. 8 a das Kombinationsschema. Das theoretische Aufspaltungsbild ist in Fig. 8b dargestellt. Fig. 8c gibt das Bild, das man theoretisch zu erwarten hat, wenn man wieder an Stelle unaufgelöster Linien die resultierenden Komponenten in den betreffenden Schwerpunkten zeichnet. Die Übereinstimmung mit dem experimentell gefundenen Aufspaltungsbild, das in Fig. 8d wiedergegeben ist, spricht für die Richtigkeit der Einordnung.

g) Aus der Linie $\lambda = 5249$ Å (II $d \to$ I d; $j = 1 \to j = 1$) folgt auf Grund der bekannten Intervalle von II d die Aufspaltung des I d-Zustandes. Fig. 9a bis 9c zeigen Termschema und theoretisches Aufspaltungsbild, Fig. 9d die gefundene Hyperfeinstruktur. Die Intervalle des 1 d-Termes sind: 0,043 und 0,032 cm^{-1}.

h) Die Richtigkeit dieser Analyse wird durch $\lambda = 5831$ Å (II $b \to$ I d; $j = 2 \to j = 1$) bestätigt (siehe Fig. 10a bis c). Die Auflösung der beiden Paare (5, 6) und (7, 8) ist unvollkommen; die schwache Komponente 4 konnte nicht mit Sicherheit beobachtet werden.

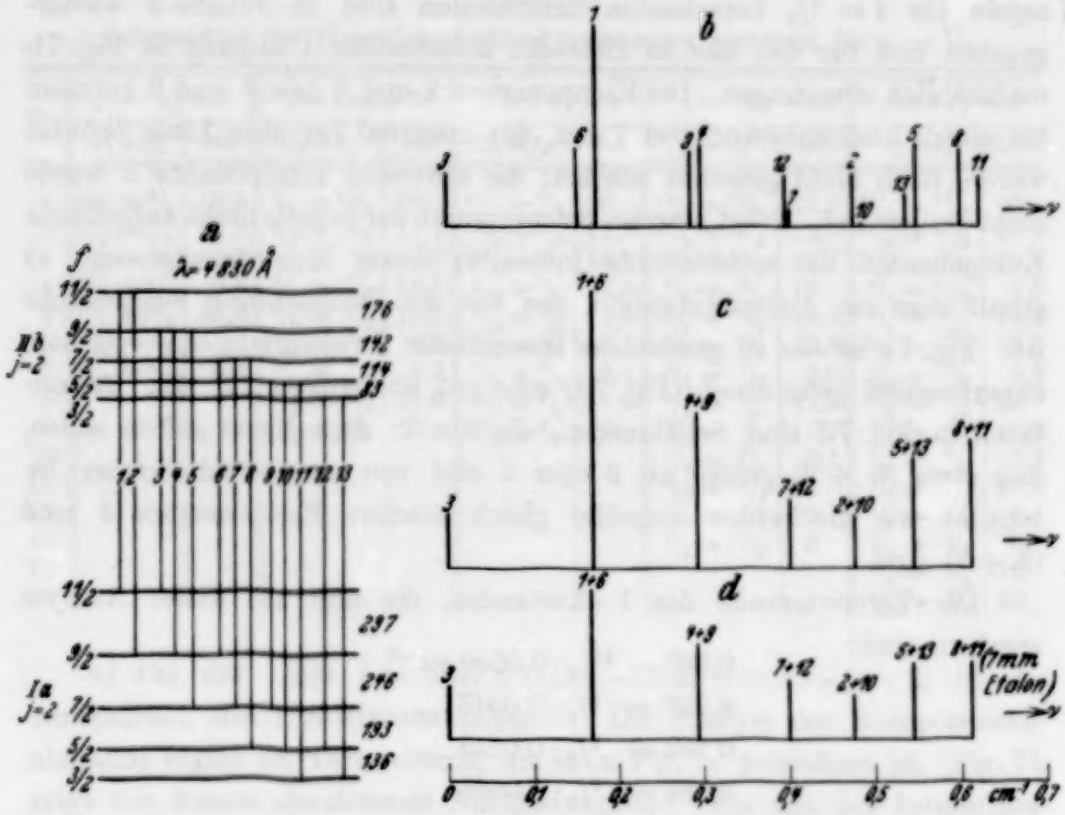


Fig. 8.
Termschema (a), theoretisches Aufspaltungsbild (b), dasselbe vereinfacht (c) und gefundene Hyperfeinstruktur (d) der Linie $\lambda = 4830$ Å.

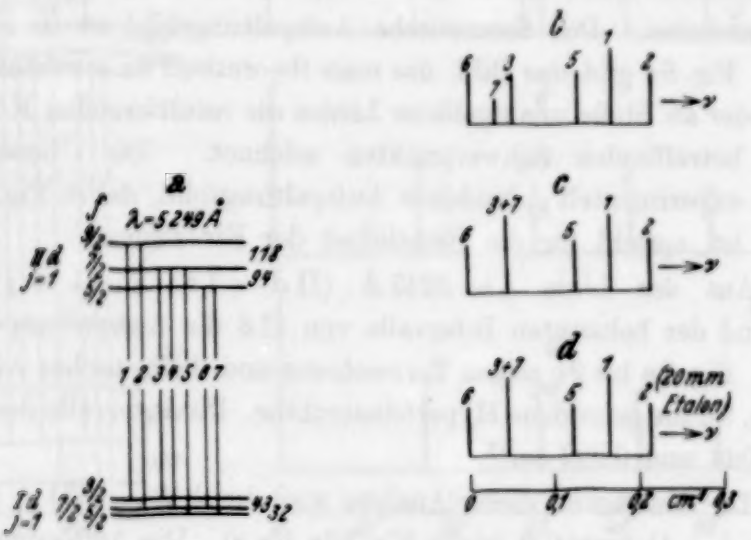


Fig. 9.
Termschema (a), theoretisches Aufspaltungsbild (b), dasselbe vereinfacht (c) und gefundene Hyperfeinstruktur (d) der Linie $\lambda = 5249$ Å.

i) Schließlich läßt sich auch die Linie $\lambda = 4604$ Å (II $c \to 1\,a$; $j = 3 \to j = 2$) mit Hilfe der Termaufspaltung von $1\,a$ einordnen (siehe Fig. 11a bis d). Die Intervalle von II c sind aus der Lage der Komponenten 1, 2 und 5 unter Zuhilfenahme der Intervallregel bestimmt. Die Übereinstimmung zwischen Fig. 11c und d ist trotz der Kompliziertheit des Strukturbildes recht gut. Komponente 4 (Fig. 11b) wurde nicht beobachtet; 8 ist von (3 + 10) nicht mehr voll getrennt; (6 + 11 + 13) zeigt noch eine schwache Unsymmetrie nach wachsendem ν. Da keine andere Kombination des II c-Zustandes photographiert werden konnte, ist die Aufspaltung dieses Terms nicht in der Weise sichergestellt wie die vorhergehenden.

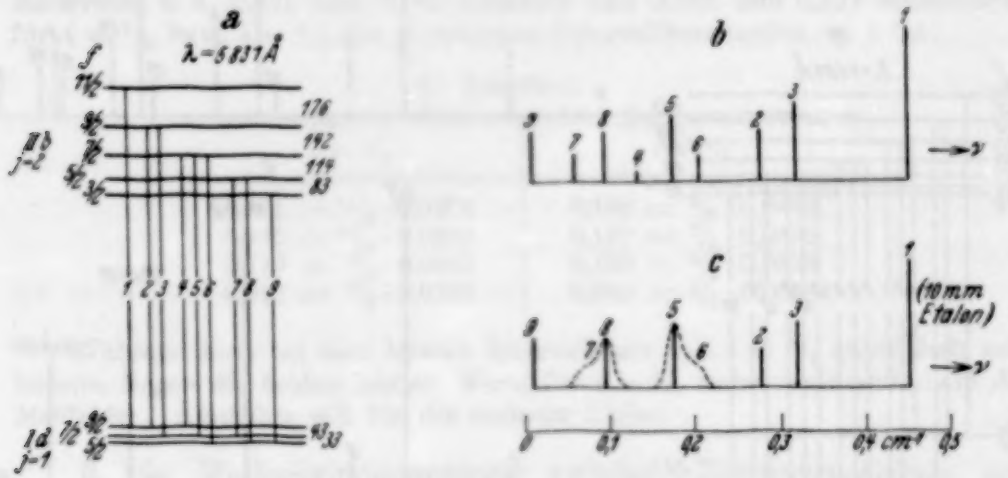


Fig. 10.
Termschema (a), theoretisches Aufspaltungsbild (b) und gefundene Hyperfeinstruktur (c) der Linie $\lambda = 5831$ Å.

5. Jackson[1]) hat beobachtet, daß die Absorptionslinien des Cs-*Bogen*-spektrums eine zweifache Hyperfeinstruktur besitzen, die durch eine zweifache Aufspaltung des Grundzustandes des normalen Cs-Atoms ($6\,^2S_{1/2}$) verursacht ist. [Die $n\,^2P_{1/2}$ und $n\,^2P_{3/2}$-Zustände ($n = 6, 7, \cdots$) spalten nicht meßbar auf.] Aus dem geschätzten Intensitätsverhältnis der beiden Hyperfeinstrukturkomponenten dieser Linien schließt Jackson[2]) auf ein mechanisches Moment des Cäsiumkernes von $i = {}^9/_2$ oder größer. Da es sich bei diesen Übergängen um die Absorptionsserien des Cs-Atoms handelt, muß man erwarten, daß die Intensitätsverhältnisse durch Selbstabsorption zuungunsten der stärkeren Linie verfälscht sind, was ein zu

[1]) D. A. Jackson, Proc. Roy. Soc. London **121**, 432, 1928.
[2]) D. A. Jackson, Nature **127**, 924, 1931.

großes Kernmoment vortäuschen kann. Jacksons Angabe ist also nur als eine obere Grenze für i zu bewerten. Andererseits finden H. Barth und W. Schütz[1]) aus Intensitätsmessungen an den Hyperfeinstrukturkomponenten des blauen Cs-Dubletts ($6\,^2S_{1/2} - 7\,^2P_{1/2}$ bzw. $7\,^2P_{3/2}$) unter Berücksichtigung der Selbstabsorption als wahrscheinlichsten Wert $i = {}^5/_2$. Sie können allerdings $i = {}^7/_2$ nicht ausschließen.

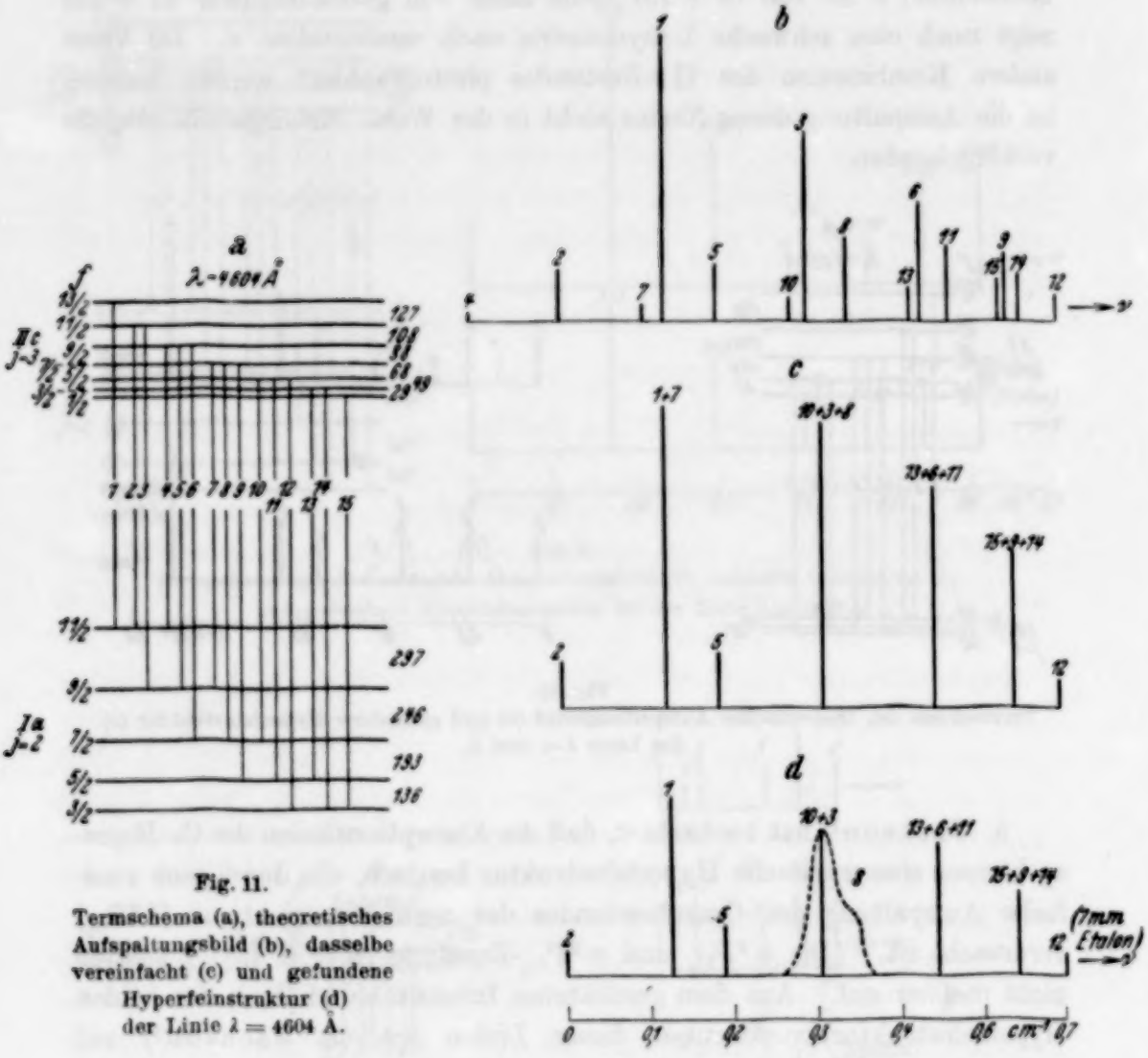


Fig. 11.
Termschema (a), theoretisches Aufspaltungsbild (b), dasselbe vereinfacht (c) und gefundene Hyperfeinstruktur (d) der Linie $\lambda = 4604$ Å.

Aus den hier mitgeteilten Messungen am Cs^+-Spektrum ergibt sich als wahrscheinlichster Wert $i = {}^7/_2$. Allerdings ist diese Größe nicht aus der Zahl der Aufspaltungen eines Terms bestimmt, sondern aus der Intervall-

[1]) Nach freundlicher Mitteilung von Herrn W. Schütz. Siehe auch Die Naturwissensch. **19**, 774, 1931.

regel. Es liegt aber bis jetzt kein Grund vor, an der exakten Gültigkeit dieser Regel zu zweifeln, da sie sich bezüglich der Hyperfeinstrukturen ausnahmslos bewährt hat. Mit dem Wert $i = {}^5/_2$ lassen sich die beobachteten Hyperfeinstrukturen der neun Cs^+-Linien nicht mehr innerhalb der Fehlergrenzen darstellen, selbst dann nicht, wenn man statt der mittleren Fehler die extremsten Abweichungen der Meßwerte vom Mittel berücksichtigt[1]). Ein Wert von $i = {}^9/_2$ läßt sich allerdings nicht völlig ausschließen[2]).

Z. B. wurden für die besonders gut meßbare Linie $\lambda = 4953$ Å (vgl. S. 441) als extremste Meßwerte der Komponentenabstände gefunden:

0,182	0,145	0,119	0,087 cm^{-1}
0,171	0,137	0,107	0,077 cm^{-1}

Berechnet man aus den entgegengesetzten Werten der beiden ersten Intervalle, d. h. 0,171 und 0,145 einerseits und 0,182 und 0,137 andererseits für $i = {}^9/_2$ bzw. $i = {}^5/_2$ die günstigsten Intervallkonstanten, so folgt:

Tabelle 4.

$i = {}^9/_2$	$i = {}^5/_2$
$0{,}171 = {}^{11}/_2 \cdot 0{,}0262$	$0{,}182 = {}^9/_2 \cdot 0{,}0404$
$0{,}145 = {}^{11}/_2 \cdot 0{,}0264$	$0{,}137 = {}^7/_2 \cdot 0{,}0392$
$0{,}119 = {}^9/_2 \cdot 0{,}0263$	$0{,}100 = {}^5/_2 \cdot 0{,}0398$
$0{,}092 = {}^7/_2 \cdot 0{,}0263$	$0{,}060 = {}^3/_2 \cdot 0{,}0398$

Während man bei dem letzten Intervallwert von $i = {}^9/_2$ zweifelhaft sein könnte, liegen die beiden letzten Werte für $i = {}^5/_2$ sicher weit außerhalb der Meßfehler. Ähnliches gilt für die anderen Linien.

6. Die Wechselwirkungsenergie zwischen Elektronengebäude und Kernmagnet wird gewöhnlich in der Form dargestellt:

$$E(i,j) = A \cdot i \cdot j \cdot \cos(i,j)$$
$$= A/2\,(f(f+1) - j(j+1) - i(i+1)). \qquad (1)$$

Daraus ergibt sich für die Gesamtaufspaltung $\Delta\nu$ eines Multipletterms im Falle $i \gtrless j$, wenn man sie in cm^{-1} mißt:

$$\Delta\nu = aij \cdot \frac{2i+1}{i} = aj \cdot (2i+1)\,cm^{-1}. \qquad (2)$$

---

[1]) Die Linie $\lambda = 4604$ Å, deren oberer Term nach der Analyse siebenfach aufspaltet, während für $i = {}^5/_2$ nur eine fünffache Aufspaltung zu erwarten wäre, kann nicht als Gegenbeweis angeführt werden, solange nicht durch stärkere Auflösung die einzelnen Komponenten besser getrennt werden können bzw. die Analyse des ^2II_c-Zustandes durch weitere Kombinationen sichergestellt ist.

[2]) Ebenso sind natürlich die beiden ganzzahligen Werte $i = 3$ und $i = 4$ nicht auszuschließen. Nach den bisherigen Erfahrungen über die mechanischen Momente der Kerne mit ungerader Protonenzahl muß man jedoch ein halbzahliges i erwarten.

In Tabelle 3 sind die Gesamtaufspaltungen der analysierten Cs^+-Terme und die daraus mit Hilfe von (2) berechneten Kopplungsfaktoren a eingetragen.

Tabelle 5.

Term	$5p^5\,6s$ bzw. $5p^5\,5d$				$5p^5\,6p$			
	I a	I b	I c	I d	II a	II b	II c	II d
j	2	0	1	1	1	2	3	1
$\Delta\nu$	0,871	0	$< 0{,}03$	0,076	0,228	0,514	0,469	0,212
a	0,0544	0	—	0,0095	0,0285	0,0321	0,0195	0,0265

Der besonders große a-Wert des I a-Niveaus läßt vermuten, daß es sich bei diesem Term um eine Elektronenkonfiguration $5p^5\,6s$ handelt, während die schwache Kopplung der Terme I c und I d wohl der $5d$-Bahn entsprechen. Die $(5p^5\,6p)$-Zustände besitzen alle annähernd gleiche a-Werte. Es scheint zunächst verwunderlich, daß diese Aufspaltungen alle so viel größer sind als die der $(5p^5\,5d)$-Terme. Das kann aber sehr wohl an speziellen Kopplungen zwischen Elektronengebäude und Kern liegen, die man bis jetzt nicht kennt.

Im Vergleich hierzu sei noch erwähnt, daß aus der Aufspaltung des $6\,^2S_{1/2}$-Terms des normalen Cäsiums ein $a = 0{,}070\ \mathrm{cm}^{-1}$ für das $6s$-Elektron folgt, während das $6p$-Elektron einen mindestens sechsmal kleineren a-Wert besitzen muß.

6. Nach der quantenmechanischen Berechnung von Fermi[1]) ist die Aufspaltung $\Delta\nu$ des Grundzustandes des normalen Cs-Atoms $(6\,^2S_{1/2})$:

$$\Delta\nu = \frac{8\pi}{3}\,\mu\,\mu_0\,\psi^2_{6s}\,(0)\,\frac{2i+1}{i}, \tag{3}$$

wobei μ und μ_0 das magnetische Moment des Kerns bzw. des Elektrons bedeutet und $\psi^2_{6s}\,(0)$ die Wahrscheinlichkeit, daß sich das $6s$-Elektron am Kern befindet. Der Vergleich mit (2) zeigt, daß für den $6\,^2S_{1/2}$-Term

$$a \cdot i \cdot j = \frac{8\pi}{3}\,\mu\,\mu_0\,\psi^2_{6s}(0)$$

ist. Die numerische Rechnung Fermis gibt für das Verhältnis μ_0/μ, wenn man den aus der Hyperfeinstruktur des Cs^+ gefundenen Wert $i = {}^7/_2$ und das aus dem Cs-Spektrum beobachtete $\Delta\nu = 0{,}3\ \mathrm{cm}^{-1}$ einsetzt:

$$\frac{\mu_0}{\mu} = \frac{146}{\Delta\nu}\,\frac{2i+1}{i} \sim 1100.$$

[1]) E. Fermi, ZS. f. Phys. **60**, 322, 1930.

Berücksichtigt man die Relativitätskorrektion, die wegen der Kernladungszahl $Z = 55$ schon eine beträchtliche Änderung im Werte von $\psi^2(0)$ ausmacht, so erhält man nach Racah[1]) für den $6\,^2S_{1/2}$-Term einen Koeffizienten von etwa 1,4, mit dem man das Verhältnis μ_0/μ multiplizieren muß. Es ergibt sich dann:

$$\frac{\mu_0}{\mu} \sim 1560.$$

Stellt man das magnetische Moment des Kerns in der Form dar:

$$\mu = \mu_0 \cdot g(i) \cdot i,$$

wobei $g(i)$ der Landéfaktor des Kerns ist, so folgt aus dem gefundenen μ_0/μ für $g(i)$ der Wert:

$$g(i) \sim \frac{1}{5500},$$

während man für den g-Faktor eines einzelnen Protons den Wert $g(i) = \frac{2}{1840}$ erwarten sollte.

Das so gefundene magnetische Moment μ des Cs-Kerns erscheint merkwürdig klein, falls man es sich aus dem Zusammenwirken von sieben Protonenmomenten entstanden denkt. Es ergäbe sich nämlich für das magnetische Moment des einzelnen Protons der Wert: $\sim \frac{\mu_0}{11\,000}$.

Welche Bedeutung man dem gefundenen Wert von μ beilegen soll, hängt im wesentlichen davon ab, welche Genauigkeit der Berechnung von $\psi^2(0)$ zukommt. Wie sich bei der Berechnung des magnetischen Moments des Tl-Kerns aus den gefundenen Termaufspaltungen gezeigt hat[2]), ergaben die verschiedenen Terme sehr stark voneinander abweichende Werte für μ, was man bei der großen Genauigkeit in der Messung der Aufspaltungen doch wohl auf die Schwierigkeit schieben muß, die Elektronendichte am Kern rechnerisch zu erfassen.

Leider liegt bis jetzt kein anderer Cäsiumterm vor, aus dessen Hyperfeinstruktur man durch Berechnung des Wertes von μ einen Vergleich mit dem oben gefundenen Wert haben könnte.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft bin ich für die Gewährung eines Forschungsstipendiums und für die Überlassung des Zeissschen Dreiprismenapparates zu großem Dank verpflichtet.

[1]) G. Racah, ebenda **71**, 434, 1931.
[2]) Siehe z. B. G. Racah, l. c.

Dispersionsmessungen an Flüssigkeiten, insbesondere biologischen Lösungen mit ungedämpften Wellen im Bereich von 1 bis 4 m Wellenlänge.

Von **E. May** und **H. Schaefer** in Frankfurt (Main).

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Oktober 1931.)

Es wird eine Meßmethode und Apparatur beschrieben, die bei stufenlos veränderlicher Wellenlänge und unter Verwendung ungedämpfter Schwingungen die Dielektrizitätskonstante von Flüssigkeiten zu messen gestattet. Die Fehlerbreite beträgt bei einem spezifischen Widerstand der Meßflüssigkeit von 200 Ohm·cm 5%. Messungen an einigen biologischen Substanzen ergeben, daß die Dielektrizitätskonstante innerhalb der Fehlergrenze keine Abhängigkeit von der Wellenlänge zeigt.

Die Dipoltheorie von Debye fordert für Flüssigkeiten, deren Moleküle ein permanentes elektrisches Moment besitzen, das Vorhandensein eines Gebietes anomaler Dispersion, in welchem die Dielektrizitätskonstante (im folgenden DK.) unter erhöhter Absorption mit steigender Frequenz abnimmt. Es ist dies jenes Frequenzgebiet, in dem die Einstellzeit der Dipole, die sogenannte Relaxationszeit τ, vergleichbar wird mit der Schwingungsdauer des angelegten Wechselfeldes. Das Vorhandensein eines solchen Gebietes anomaler Dispersion ist für eine ganze Reihe von Flüssigkeiten sichergestellt. Es liegt beispielsweise für Gemische von Alkoholen oder für Glycerin im Bereich von 1 m Wellenlänge. Für die Relaxationszeit τ gilt die Gleichung:

$$\tau = \frac{\zeta}{k \cdot T};$$

darin ist ζ die Reibungskraft, k eine Konstante und T die absolute Temperatur. ζ kann man in erster Näherung der Größe des Dipolmoleküls und der inneren Reibung der Flüssigkeit proportional setzen. Das bedeutet, daß für größere Moleküle die kritische Frequenz kleiner wird. Insbesondere kann man vermuten, daß für biologische Substanzen mit ihren sehr großen Molekülen die kritische Wellenlänge noch höher liegen muß, als für die eben genannten organischen Stoffe, vorausgesetzt, daß die Moleküle der biologischen Substanzen Dipole sind. Diese Annahme rechtfertigt sich aber aus kolloidchemischen Befunden. Aus diesen Überlegungen heraus unternahmen wir es, die Abhängigkeit der DK. von der Frequenz im Wellenbereich von 1 bis 10 m für einige biologische Substanzen zu untersuchen. Im folgenden geben wir einen Teilbericht über die bisher vorliegenden

Resultate für den Wellenbereich von 1 bis 4 m. Mitbestimmend für die Wahl des Wellenbereichs war neben der oben angedeuteten Überlegung auch der Umstand, daß im Anschluß an die Arbeiten von Esau in Jena Schliephake eingehend die medizinische Verwendung ungedämpfter Wellen von einigen Metern Wellenlänge studierte, wobei eine Reihe eigenartiger Befunde die Vermutung aussprechen ließ, daß diesen Wellen außer der reinen Wärmewirkung eine andere noch unbekannte biologische Wirkung zukomme.

Für eine einwandfreie Messung der DK. scheidet die Verwendung gedämpfter Schwingungen von vornherein aus. Eine ganze Reihe von Unstimmigkeiten älterer Arbeiten ist sicherlich der Verwendung gedämpfter Wellen zuzuschreiben. Für die verlangten sehr hohen Frequenzen kommt somit nur ein Röhrensender in Frage. Die zur Erzeugung ultrakurzer Wellen vielfach verwandte Barkhausen-Kurzschaltung schied für uns aus, da sie nur sprunghafte Wellenlängenänderung gestattet, während es für Dispersionsmessungen erstes Erfordernis ist, daß die Wellenlänge des Senders stufenlos einstellbar ist. So blieb uns nur die Schwingungserzeugung mit Rückkopplung unter Verwendung von Spezialkurzwellenröhren. Die verwandte Schaltung zeigt Fig. 1. Es ist eine schon mehrfach angegebene modifizierte Dreipunktschaltung. Die Induktivität des Schwingkreises besteht aus zwei Paralleldrähten, deren wirksame Länge ein verschiebbarer Blockkondensator zu verändern gestattet. Die Kapazität des Schwingkreises besteht nur noch aus der Gitter-Anodenkapazität der Röhre. Die Blockierung der Röhrenzuleitungen mit Drosseln und Sperrkreisen ist zur Erzielung günstigster Anfachung und kürzester Wellenlänge wichtig. Es ist weiterhin zu fordern, daß die erzeugte Schwingung möglichst oberwellenfrei ist. Die derzeit vorhandenen Röhrentypen sind in dieser Beziehung nicht gleichwertig. Fig. 2a zeigt die Wellenlängenmessung an einer ungeeigneten Röhre: die erste Oberwelle ist mit über 30% Energie vertreten. Am geeignetsten fanden wir die französische Röhre TMC (Fig. 2b). Allerdings konnten wir die in der Literatur vorhandene Angabe[1]), daß diese Röhre noch Wellenlängen von 80 cm liefere, nicht bestätigen. Die kürzeste Wellenlänge, die wir mit dieser Röhre erzielten, war 1,00 bis 1,10 m.

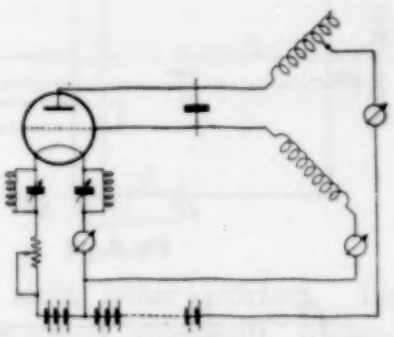


Fig. 1.

[1]) L. Bergmann, Ann. d. Phys. **85**, 961, 1928.

Die üblichen Methoden für DK.-Messungen im Wellenbereich von einigen Metern sind die von Drude angegebenen klassischen Verfahren, welche die Länge stehender Wellen am Lechersystem bestimmen. Die erste Drudesche Methode, die sogenannte Trogmethode, schied für uns aus wegen der großen erforderlichen Flüssigkeitsmengen. Geeigneter wäre die zweite Drudesche Methode[1]). Sie bestimmt bekanntlich die DK. aus der Verkürzung, die ein an ein einseitig offenes Lechersystem angehängter Flüssigkeitskondensator hervorruft. Aus verschiedenen Gründen haben wir auch diese Methode nicht verwandt, sondern ein etwas abgeändertes Verfahren ausgearbeitet, das an Fig. 3 erläutert sei. Stimmt man ein durch zwei Brücken B_1 und B_2 kurzgeschlossenes Lechersystem auf Resonanz ab, so ist der geometrische Abstand der beiden Brücken die um die Brückenverkürzung zu korrigierende halbe Wellenlänge. Hängt man jetzt an das System einen mit der Meßflüssigkeit gefüllten Kondensator K an, so muß man die Einstellung von B_2 verkürzen auf B_2', um wieder Resonanz zu erhalten. Die Verkürzung ist dabei ein Maß für die Kapazität des Kondensators und damit für die DK. der Füllflüssigkeit. Außerdem ist die verkürzende Wirkung von K abhängig von der Stelle, an der K angehängt wird. Sie ist am größten in der Mitte von B_1 und B_2, und am kleinsten, wenn K in unmittelbarer Nähe einer Brücke angehängt wird. Will man also vergleichbare Resultate haben, so muß man sorgfältig beachten, daß K stets an den gleichen elektrischen Punkt, am besten in die Mitte des Lechersystems kommt. Da sich aber bei Änderung der Wellenlänge die Einstellung von B_2 dauernd ändert, so ist das jedesmal erneute Aufsuchen der Mitte sehr zeitraubend und überhaupt nur ungenau möglich. Wir haben diese Schwierigkeit durch eine Apparatur nach Fig. 4 gelöst,

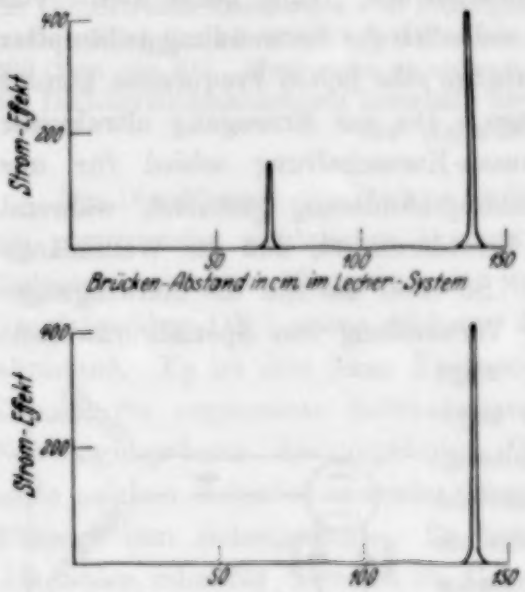


Fig. 2.

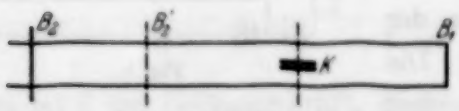


Fig. 3.

[1]) P. Drude, Wied. Ann. **61**, 466, 1897.

bei welcher eine Hartgummispindel mit gegenläufigen Gewinden die beiden Brücken gegenläufig zueinander bewegt, so daß der Kondensator automatisch immer in der Mitte bleibt. Die eine der Brücken ist als Thermokreuz ausgebildet (gegen Luftströmungen gekapselt), dessen Strom ein empfindliches Spiegelgalvanometer mißt. Das vollständige Meßprinzip zeigt Fig. 5. S ist der Sender. 15 bis 20 cm darüber, rechtwinklig zu den Senderdrähten angeordnet, befindet sich das Lechersystem L_1, das der Wellenlängenmessung dient. Ebensoweit unter dem Sender, ebenfalls rechtwinklig nach der anderen Seite zu angeordnet, befindet sich das Lechersystem L_2, die Spindelapparatur, die den Flüssigkeitskondensator trägt. Durch diese eigenartige Anordnung wird eine rein induktive Kopplung erzielt, sowie eine gegenseitige Beeinflussung der Systeme L_1 und L_2 vermieden. Als Resonanzindikatoren verwendeten wir wahlweise einen aperiodischen, induktiv angekoppelten Detektorkreis, der auf ein Saitengalvanometer arbeitete, oder in die Brücken eingebaute Thermokreuze (Eisen-Konstantan 20 μ), die auf ein Spiegelgalvanometer arbeiteten. Vor- und Nachteile der beiden Methoden seien hier nicht näher erörtert. Die Resonanzabstände der Brücken wurden nicht direkt eingestellt, sondern aus den vollständigen Resonanzkurven interpoliert. Trägt man in ein Koordinatensystem auf der Abszisse die Wellenlänge und auf der Ordinate die zugehörigen Längen des verkürzten Systems auf, so erhält man unter der Voraussetzung, daß die DK. der Füllflüssigkeit konstant bleibt, eine zur Abszisse schwach konvexe Kurve. Durch Flüssigkeiten bekannter DK. kann man so für einen Kondensator für den gesamten Wellenbereich eine Eichkurvenschar aufnehmen. Wir haben als Testflüssigkeit Wasser-Acetongemische benutzt und vorausgesetzt, daß für dies Gemisch die Silbersteinsche Mischungsregel gilt[1]). Fig. 6 zeigt als Beispiel eine solche Eichung für einen Teilbereich. Durch Eintragung der Meßpunkte der zu unter-

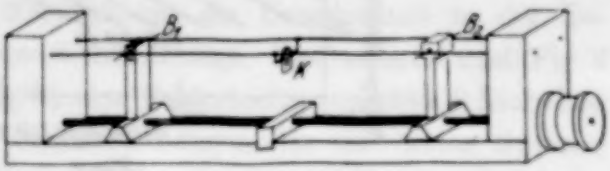


Fig. 4.

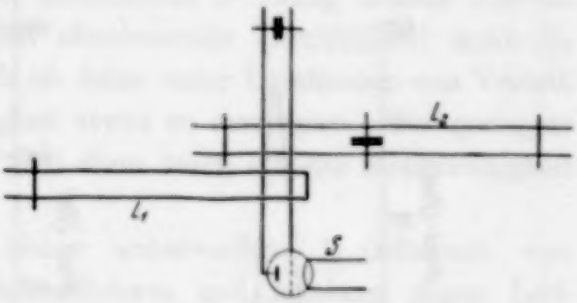


Fig. 5.

[1]) L. Silberstein, Wied. Ann. **56**, 661, 1895.

suchenden Flüssigkeit unbekannter DK. kann man dann sofort die Größe der DK. und vor allem eine etwaige Wellenabhängigkeit entnehmen. Eine solche Wellenlängenabhängigkeit macht sich anschaulich durch eine gegenüber der Eichkurvenschar veränderte Steilheit bemerkbar. Als Beispiel ist in Fig. 6 eine solche Kurve für Glycerin gestrichelt eingezeichnet. Man

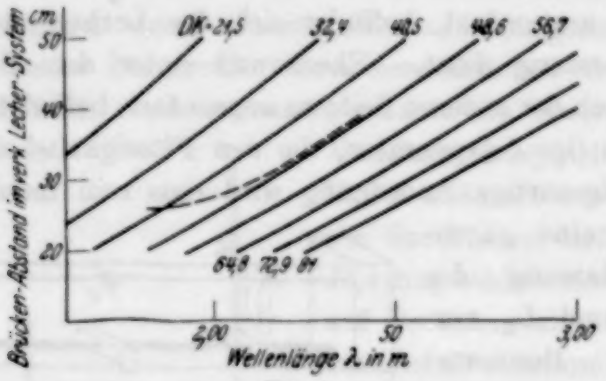


Fig. 6.

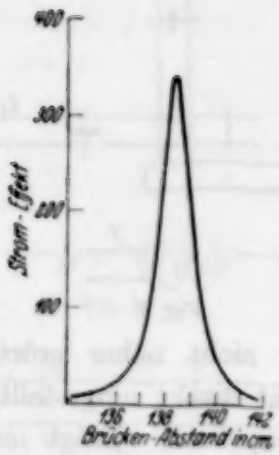


Fig. 7.

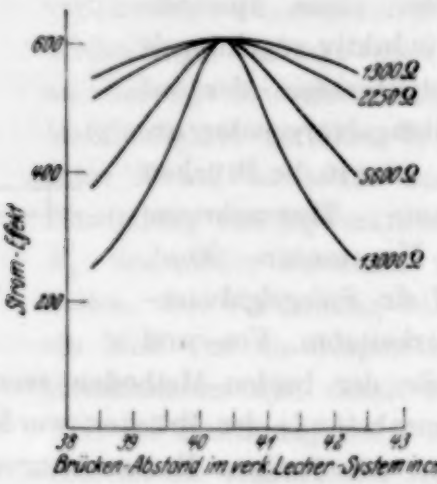


Fig. 8.

entnimmt sofort die bei $\lambda = 2{,}20$ m nach kürzeren Wellen zu einsetzende anomale Dispersion.

Der Gesamtfehler der Messung setzt sich zusammen aus dem Fehler bei der Wellenlängenmessung und dem bei der Bestimmung der Resonanzlänge im verkürzten System. Der erstere beträgt, wie aus dem Meßbeispiel Fig. 7 zu entnehmen ist, weniger als $2^0/_{00}$. Ungleich unsicherer ist die Bestimmung der Resonanzlänge im verkürzten Lechersystem. Die Schärfe dieser Resonanzbestimmung ist in entscheidendem Maße abhängig von der Leitfähigkeit der Füllflüssigkeit; die Resonanzkurven werden mit

steigender Leitfähigkeit breit und verwaschen. Fig. 8 zeigt Resonanzkurven am verkürzten Lechersystem für Wasser verschiedener Leitfähigkeit. Als Parameter sind die Ohmwerte des mit Wasser gefüllten Kondensators aufgetragen; der niedrigste Wert von 1300 Ohm bedeutet unter Berücksichtigung der Widerstandskapazität des Kondensators einen spezifischen Widerstand von 200 Ohm · cm. Die Leitwerte in Fig. 8 sind mit Hörfrequenz gemessen in normaler Brückenschaltung. Es ist anzunehmen, daß die Leitwerte bei den extrem hohen Frequenzen sehr viel, wahrscheinlich über 100% größer sind. (Messungen des Absolutwertes der Leitfähigkeit, die bei den hohen Frequenzen sehr schwierig sind, haben wir soeben in Angriff genommen.) — Aus Fig. 8 geht hervor, daß bei einem spezifischen Widerstand von 200 Ohm · cm die Unsicherheit in der Bestimmung der Resonanzlänge etwa 6 mm beträgt. Das bedeutet nach Fig. 6 bei einer Füllflüssigkeit der DK. 81 eine Fehlerbreite von etwa 3 Einheiten der DK., das sind 4%. Bei kleineren Längen des verkürzten Systems (großer Kondensator) steigt dieser Fehler etwas an. Er ergibt sich im ungünstigsten Falle zu 5%. Die tatsächliche Streuung unserer Kurven war stets sehr viel geringer. Mit abnehmender Leitfähigkeit sinkt die Fehlerbreite auf unter 2% ab. Es ist daher unter Umständen von Vorteil, die Konzentration der Meßflüssigkeit etwas zu verringern. Der geringere Anteil des Gelösten an der DK. wird dann durch erhöhte Meßgenauigkeit überkompensiert.

Wir haben der Messung bisher unterworfen: 1. Gelatinen verschiedener Art, zuletzt elektroultrafiltrierte und tagelang gegen Leitfähigkeitswasser dialysierte; 2. in gleicher Weise vorbehandelte Serum-Eiweißkörper, insbesondere Paraglobulin B; 3. Traubenzuckerlösungen verschiedener Konzentration; 4. hochdialysiertes Pferdeserum; 5. Harnstofflösungen verschiedener Konzentration. Im angewandten Wellenbereich von 1,10 bis 4 m erwies sich die DK. aller dieser Lösungen innerhalb der Fehlergrenzen als unabhängig von der Wellenlänge. Die Fehlerbreite betrug dabei bei den Substanzen unter 2. und 4. 5%; bei 1. 3 bis 4% und bei 3. und 5. weniger als 2%. Als Beispiel einer Meßkurve zeigt Fig. 9 die Meßpunkte eines Teiles der Messung von Traubenzuckerlösung. Ausgezogen sind die Eichkurven für Wasser-Acetongemische der DK. 57 und 65, die Kreise sind die Meßpunkte für Zuckerlösung von 35 Gew.-%. Die Meßkurven der übrigen Substanzen zeigen alle das charakteristische Bild wie Fig. 9, so daß ihre Wiedergabe im einzelnen unnötig erscheint. Fig. 10 zeigt die Abhängigkeit der DK. von der Konzentration für Harnstofflösungen. Weitere Kurven über Konzentrationsabhängigkeiten usw.

sowie ihre Diskussion seien einer demnächst erscheinenden Arbeit in der Biochemischen Zeitschrift vorbehalten.

Es ist aus den vorliegenden Messungen nicht ohne weiteres der Schluß zu ziehen, daß die untersuchten Substanzen im angegebenen Wellenbereich keine Änderung der DK. mit der Wellenlänge besitzen, da die Möglichkeit gegeben erscheint, daß eine an sich vorhandene Dispersion durch die hohe DK. des Wassers zugedeckt wird. Das gilt insbesondere für die Substanzen 1., 2. und 4., die wir nur bis zu einer maximalen Konzentration von 8% untersuchen konnten. Bei dieser Konzentration ist aber der Anteil des Gelösten an der DK. der Lösung noch so gering, daß eine Überdeckung möglich ist. Betrachtet man z. B. eine Mischung von 5% einer Flüssigkeit der DK. 10 und 95% Wasser, so ergibt sich nach der Mischungsregel für die DK. der Mischung der Wert 77,5. Ändert sich nun die DK. der ersten Komponente um 100% von 10 auf 20, so steigt die DK. der Mischung auf 78,0,

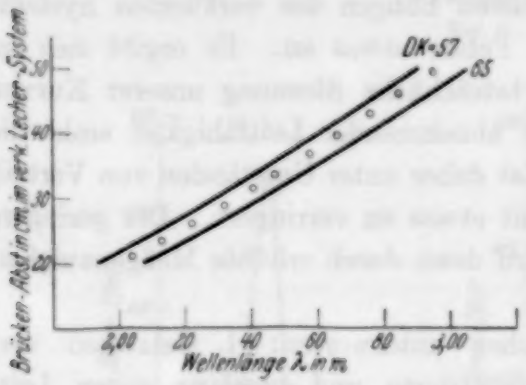


Fig. 9.
Meßpunkte für Traubenzuckerlösung von 35 Gew.-%.

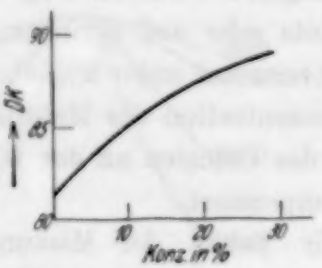


Fig. 10.
Konzentrationsabhängigkeit der DK. für wässerige Harnstofflösung.

ändert sich also nur um 0,65%. In diesem Falle entzieht sich also selbst eine DK.-Änderung von 100% der Messung vollständig. In einem Falle können wir allerdings mit Sicherheit eine DK.-Abhängigkeit von der Wellenlänge verneinen, und zwar bei Harnstoff, denn die Harnstofflösung hat eine größere DK. als Wasser. Das bedeutet, daß der Harnstoff an der DK. der Lösung überwiegend beteiligt ist. Zudem läßt sich die Harnstofflösung noch bis zu hohen Konzentrationen (30%) messen. Hier läßt sich eine DK.-Änderung der Harnstoffkomponente von 1,5% noch sicher erfassen. Für die übrigen Fälle bietet die Messung der Dämpfung einen Ausweg, da anomale Dispersion nach der Theorie stets auch mit erhöhter Absorption verbunden ist. Wir haben daher Versuche in Angriff genommen, die Absorption direkt zu messen in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Veranlaßt wurde dies durch die Beobachtung, daß die Resonanzkurven bei

manchen Substanzen eine deutliche Abhängigkeit der Breite von der Wellenlänge zeigten.

Dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Dessauer, sowie Herrn Priv.-Doz. Dr. Rajewsky, auf dessen Anregung hin die Untersuchung durchgeführt worden ist, sind wir für ihr stetes Interesse und für mannigfache Hilfe sehr zu Dank verpflichtet. Die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft hat die Durchführung der Arbeit ermöglicht durch Gewährung von Stipendien. Wir sprechen dafür auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank aus.

Über das Entstehen der breiten Absorptions- und Fluoreszenzbanden in Farbstofflösungen.

Von **A. Jabłoński**[1]) aus Warschau, zurzeit in Hamburg.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 9. November 1931.)

Das Franck-Condonsche Prinzip läßt sich auf Systeme von vielen Freiheitsgraden erweitern. Als Beispiel wurde das System Farbstoffmolekül—Lösungsmittel diskutiert. Als Ursache der Verbreiterung der Energiestufen wurden die Dichteschwankungen der Lösung in unmittelbarer Nähe des Farbstoffmoleküls angenommen. Dadurch wurden das charakteristische Aussehen der Spektren, die Stokessche Regel, die Unabhängigkeit der Intensitätsverteilung in den Fluoreszenzbanden für dünnflüssige und die Abhängigkeit für zähe Lösungen von der erregenden Wellenlänge, Verbreiterung, sowie auch Verschiebung der Banden bei Temperatursteigerung, das Wawilowsche Gesetz, die Umformung der Strahlungsenergie in die thermische usw. erklärt. Die genaue Gestalt der Banden läßt sich nicht ohne Kenntnis der Wechselwirkungsenergie zwischen Farbstoffmolekül und Lösung berechnen, jedoch kann man die Ursache der charakteristischen Asymmetrie der Banden angeben. — Auf Grund der Potentialkurven kann man das nicht allgemeine Auftreten der Fluoreszenz, sowie Auslöschung durch Zusatzstoffe (die Perrinsche „induction moléculaire") deuten. Es wurde außerdem bemerkt, daß die sehr genauen Fluoreszenzausbeutemessungen von S. Szczeniowski große Abweichungen vom Wawilowschen Gesetz zeigen. Diese Abweichungen scheinen durch Überlagerung von verschiedenen Absorptionsbanden verursacht zu sein.

In einer vor einigen Monaten in dieser Zeitschrift publizierten Arbeit[2]) habe ich den Versuch gemacht, die Stoßverbreiterung der Spektrallinien auf Grund der Potentialkurven zu deuten. Unabhängig davon hat auch Weizel in derselben Zeit eine Arbeit veröffentlicht[3]), in der er die Potentialkurven zur Erklärung der Verbreiterung der Heliumlinien heranzieht.

Es liegt nun nahe, die Potentialkurvenmethode und das Franck-Condonsche Prinzip auch auf Systeme von mehreren, in gegenseitiger Wechselwirkung stehenden Molekülen auszudehnen, wie es z. B. in Flüssigkeiten (oder in Gasen bei sehr hohen Drucken) geschieht, wo schon keine Rede mehr von einzelnen „Stößen" sein kann (da sich ein Molekül nie in ungestörtem Zustand befindet).

Man kann das Prinzip auf folgende Weise allgemein formulieren: Betrachten wir ein System, das aus n ein- oder mehratomigen Molekülen besteht, die sich in einem gewissen Volumen V befinden; der augenblickliche

[1]) Fellow der Rockefeller Foundation.
[2]) A. Jabłoński, ZS. f. Phys. **70**, 723, 1931.
[3]) W. Weizel, Phys. Rev. **36**, 642, 1931.

gaskinetische Zustand des Systems ist durch einen Punkt im entsprechenden $6n$-dimensionalen Phasenraum (Koordinaten-Impulsraum) beschrieben. Wir behaupten: Ein eventueller Elektronensprung in irgendeinem zum System gehörigen Molekül bewirkt keinen merklichen Sprung des Phasenpunktes im oben erwähnten $6n$-dimensionalen Phasenraum[1]). Anders gesagt: durch einen Elektronensprung werden die Konfiguration (in gewöhnlichem Raume) sowie die Impulse der Moleküle nicht merklich geändert (dq/dt und $dp/dt \neq \infty$).

Es ändert sich aber (im allgemeinen) infolge des Elektronensprunges die Wechselwirkungsenergie und dadurch auch die zum System gehörige Verteilungsfunktion.

Betrachten wir jetzt ein Farbstoffmolekül in irgendeinem Lösungsmittel.

Die Farbstofflösungen besitzen meistens breite, gewöhnlich unsymmetrische Absorptions- und eventuell auch etwas nach langen Wellen verschobene Fluoreszenzbanden.

Die Spektren der Farbstofflösungen sind beträchtlich durch die Natur des Lösungsmittels beeinflußt. Der Einfluß ist offenbar durch die Wechselwirkung des F.-Moleküls[2]) mit den umgebenden L.-Molekülen[2]) verursacht. Der Einfachheit wegen nehmen wir an, daß die Wechselwirkung in einem gewissen Abstand von dem Schwerpunkt des F.-Moleküls zu vernachlässigen ist und daß das Feld des F.-Moleküls kugelsymmetrisch ist (wir nehmen also eine gewisse Wirkungssphäre des F.-Moleküls an) und nennen die Kugel von entsprechendem Radius, in deren Mitte sich das F.-Molekül befindet und deren übrigbleibender Teil mit Lösung gefüllt ist, *Zentrum* (bzw. Absorptions- oder Fluoreszenzzentrum). Betrachtet man mehr als eine Anregungsstufe des Zentrums, so muß man als Volumen des Zentrums das, das der größten Wirkungssphäre entspricht, wählen.

---

[1]) Für Systeme von einem Freiheitsgrad könnte man vielleicht bequem neben den Potentialkurven auch die Phasendiagramme benutzen. Als Beispiel sei ein solches Diagramm für die Oszillationen eines zweiatomigen Moleküls (eindimensionaler Oszillator) angeführt (Fig. 1). Es sollen r_0 und r_0' die Abstände des einen Atoms vom Schwerpunkt des Moleküls bedeuten, die den Gleichgewichtslagen in unangeregten bzw. angeregten Molekülen entsprechen. n, $n+1$, ... und n', $n'+1$, ... sollen entsprechende Oszillationsquantenzahlen bedeuten. Es gibt dann zwei Phasenkurvenscharen (diskrete im Falle der gequantelten Zustände), die die *klassischen* Oszillationen des normalen bzw. angeregten Moleküls beschreiben. Die Schnittpunkte geben die wahrscheinlichsten Übergänge. Je näher der Schnittpunkt an der r-Achse liegt, desto relativ wahrscheinlicher ist der entsprechende Übergang.

[2]) F.- bzw. L.-Molekül soll in dieser Arbeit stets Farbstoff- bzw. Lösungsmittelmolekül heißen.

Die gegenseitige potentielle Energie des F.-Moleküls und des Lösungsmittels für einen bestimmten Anregungszustand des F.-Moleküls hängt von der Konfiguration und der Zahl[1]) der L.-Moleküle im Zentrum ab. Die Wechselwirkungsenergie ist selbstverständlich im allgemeinen verschieden für verschiedene Anregungsstufen des F.-Moleküls. Diesen Sachverhalt kann man nicht, wie für ein Atompaar, graphisch durch Potentialkurven im zweidimensionalen Bild darstellen.

Das verhindert aber keineswegs die Möglichkeit, auch hier das Franck-Condonsche Prinzip anzuwenden. Es ergibt, daß der Intensitätsverlauf in einer Bande durch den relativen Verlauf der Wechselwirkungsenergie

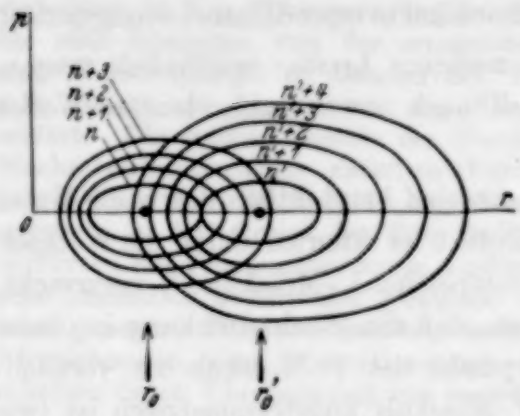


Fig. 1. Phasendiagramm.

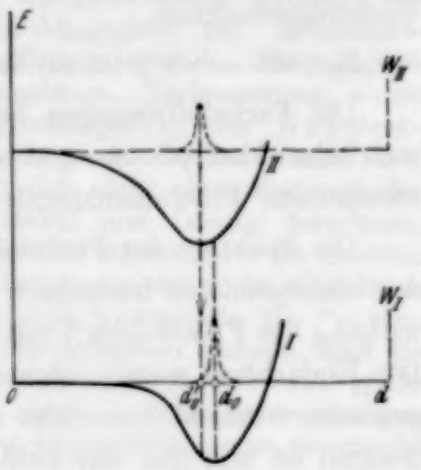


Fig. 2.

in beiden Anregungsstufen, zwischen denen ein Quantensprung stattfindet, sowie durch die relative Wahrscheinlichkeit verschiedener Dichten und Konfigurationen im Zentrum in der Ausgangsstufe bestimmt ist. (Denn von dem Einfluß der Rotation auf die Intensitätsverteilung ist in diesem Falle schon nicht mehr die Rede.) Für jede bestimmte Lage des Phasenpunktes in dem dem Zentrum entsprechenden Phasenraum (s. S. 461) ist das Quant, das absorbiert bzw. emittiert werden kann, gleich der Anregungsenergie bei der Dichte = 0 plus die entsprechende Wechselwirkungsenergiedifferenz[2]).

Um das Bild anschaulicher zu machen, wollen wir einen Ersatz für die „Potentialkurven" schaffen. Zu diesem Zweck schreiben wir jedem Wert der Dichte im Zentrum nur einen Wert der Potentialenergie, der dem Mittel-

[1]) Wir werden hier schlechtweg von der Dichte im Zentrum sprechen; dadurch werden wir die Zahl der L.-Moleküle dividiert durch Volumen des Zentrums verstehen. Sie ist mit der Dichte des Lösungsmittels nicht identisch.

[2]) Vgl. A. Jabłoński, ZS. f. Phys. **70**, 723, 1931.

wert für diese Dichte gleich sein soll, zu. Dann kann man die Wechselwirkungsenergie einfach als Funktion der Dichte im Zentrum darstellen (dies ist aber bloß als eine sehr grobe Annäherung an die Wirklichkeit zu betrachten). Die Fig. 2 soll solche Kurven für zwei verschiedene Anregungszustände des Zentrums darstellen. Die Ordinatendifferenzen der beiden Kurven, die demselben Wert der Dichte d entsprechen, bestimmen das $h\nu$, das absorbiert bzw. emittiert werden kann. Dem Gleichgewichtszustand soll die Dichte d_0 (für das normale) bzw. d_0' (für das angeregte Zentrum) entsprechen. Diese Dichten liegen in der Nähe von Minima der Wechselwirkungskurven, sind aber etwas infolge der Kräfte, die zwischen den L.-Molekülen selbst herrschen [die, ähnlich wie die Elektronen im Bohrschen Atommodell das Kernfeld, hier das F.-Molekülfeld „abschirmen"[1])], verschoben. (Diese Verschiebung ist für späteres wichtig; vorläufig aber wollen wir davon absehen.) Um die Gleichgewichtslage finden die Dichteschwankungen statt, die, wie gesagt, für die Intensitätsverteilung in jeder einzelnen Bande verantwortlich sind. (Eine einzige Bande soll, wie im Dampf, einem einzigen Oszillationenquantensprung entsprechen. Der Fall, wo verschiedene Oszillationensprünge in Frage kommen, unterscheidet sich wesentlich von dem hier zu besprechenden.)

Die relativen Wahrscheinlichkeiten verschiedener Dichteschwankungen sind durch ein Verteilungsgesetz von Smoluchowski gegeben[2]). Die gestrichelten Kurven in der Fig. 2 sollen die Dichteschwankungsverteilung für das normale und das angeregte Zentrum geben. Für die Intensitätsverteilung in der Absorptionsbande ist die untere Verteilungskurve maßgebend. Man kann also aus der Figur direkt die Frequenz und zugehörige Intensität ablesen. Das Maximum der Intensität entspricht der Schwankung Null, also der Dichte d_0.

Der Quantensprung aus Kurve II auf Kurve I entspricht der Fluoreszenz.

---

[1]) Der wesentliche Unterschied besteht in Kraftgesetzen: die Moleküle der Flüssigkeit ziehen sich an oder stoßen sich ab, je nachdem, wie groß ihr gegenseitiger Abstand ist.

[2]) M. v. Smoluchowski, Ann. d. Phys. **25**, 205, 1908. Die Formel lautet:

$$W(\gamma)\,d\gamma = \mu \cdot e^{-\frac{v_0^2\,\gamma^2}{2kT}\frac{\partial p_0}{\partial v_0}}\,d\gamma, \text{ wo } \gamma = \frac{v - v_0}{v_0},$$

v_0 das Volumen, das die betrachtete Gasmenge in der Gleichgewichtslage besitzt und $W(\gamma)d\gamma$ die Wahrscheinlichkeit einer Schwankung, die zwischen γ und $\gamma + d\gamma$ liegt. Es scheint nicht gerechtfertigt zu sein, die in der Formel stehenden Größen aus Daten für das Lösungsmittel ohne weiteres auf das Zentrum zu verwenden.

Hier hat man zwei verschiedene Fälle zu unterscheiden:

1. den Fall der dünnflüssigen und
2. den der zähen Lösungen.

Im ersten Falle darf man vermuten, daß nach jedem Absorptionsakt, bevor das Zentrum ausstrahlt, praktisch schon immer wieder das neue statistische Gleichgewicht des Zentrums mit der Umgebung eingestellt ist. Der durch Absorption gewonnene Wechselwirkungsenergieüberschuß ist durch Abgabe an die Umgebung ausgeglichen. Dann ist für die Fluoreszenzintensitätsverteilung die zur oberen Kurve gehörige Verteilungsfunktion maßgebend. Die Intensitätsverteilung ist stets dieselbe, ganz unabhängig von der Wellenlänge des erregenden Lichtes. Experimentell ist das öfters nachgewiesen worden[1]), zuletzt wieder für die Fluoreszenz einer wässerigen Fluoresceinlösung bei Variation der erregenden Wellenlänge von 2537 bis 5300 Å [die letzte Wellenlänge entspricht „antistokesscher" Erregung][2]). Es ist bemerkenswert, daß auch fast bei jedem Emissionsakt ein Teil der Energie, wie es auch bei Absorption der Fall war, in thermische Energie verwandelt ist. Das ist ohne weiteres aus der Fig. 2 abzulesen. Der antistokesschen Erregung entsprechen besonders große Abweichungen von der normalen Dichte, denen sehr kleine Wahrscheinlichkeiten (Absorptionskoeffizienten der entsprechenden Frequenz) zugehören. Je höher die Temperatur der Lösung ist, desto größer sind die Schwankungen und desto weiter kann man „antistokes'sch" erregen. In unserem Falle (Fig. 2) müßte die Dichte des unerregten Zentrums einen kleineren Wert als d_0' erreichen, damit eine antistokessche Erregung vorkommen könnte.

In zähen Lösungen (Glycerin, Vaseline, Zuckerlösungen) geht vermutlich der Ausgleich der Energie des Zentrums mit der Umgebung nicht so schnell vor sich, wie in dünnflüssigen. Die Zeit, die das Zentrum braucht, um das durch den Absorptionsakt verletzte Gleichgewicht wieder zu erreichen, ist nicht mehr klein im Vergleich mit der Verweilzeit des F.-Moleküls. Man kann also nicht den Zustand des Zentrums bei Emission als unabhängig von dem bei Absorption betrachten (Wahrscheinlichkeitsnachwirkung).

Die Intensitätsverteilung in der Fluoreszenzbande ist von der erregenden Wellenlänge abhängig. Die Fluoreszenz enthält Wellenlängen, entsprechend allen Zuständen von den durch Absorption erreichten bis zu dem der neuen

---

[1]) L. Nichols u. E. Merritt, Phys. Rev. **18**, 403, 1904 (da findet man Angaben über die ältere Literatur).

[2]) A. Jabłoński, C. R. de Soc. Pol. phys. **7**, 1, 1926.

Gleichgewichtslage entsprechenden. Je mehr aber der Zustand des erregten Zentrums von der neuen Gleichgewichtslage abweicht, also, je größer die „Druckdifferenz" zwischen dem Zentrum und der Umgebung ist, desto unwahrscheinlicher ist das Verweilen des Zentrums in diesem oder benachbarten Zuständen so lange, bis der Emissionsakt erfolgt. Das hat zur Folge, daß bei monochromatischer Erregung mit immer kürzeren Wellenlängen das Fluoreszenzspektrum sich nicht unbegrenzt nach Violett ausbreitet, sondern auch von dieser Seite zu einer gewissen Grenze strebt. Dadurch müßte die Fluoreszenzbande bei Erregung mit weißem Licht in zähen Lösungen relativ breiter als in dünnflüssigen erscheinen[1]). Ist die Fluoreszenz auf indirektem Wege durch Absorption in irgendeiner Bande, die zu einer anderen Erregungsstufe als die Fluoreszenzbande gehört, erregt, so ist selbstverständlich keine Abhängigkeit der Fluoreszenzkurve von der erregenden Wellenlänge zu erwarten.

Die Abhängigkeit der Fluoreszenzintensitätsverteilung von der erregenden Wellenlänge hat Starkiewicz[2]) an Äsculin-, Fluorescein- und Rhodaminlösungen in Zucker, Gelatine und Glycerin gefunden.

Da die maximalen Übergangswahrscheinlichkeiten ungefähr den Minima der Kurven (Fig. 2) entsprechen, so ist aus der Figur leicht zu sehen, daß dem Maximum der Absorption stets größere Quanten als dem Maximum der Fluoreszenzintensität entsprechen. Das hier geschilderte Bild führt also zur berühmten Stokesschen Regel.

Es wurde früher erwähnt, daß die Gleichgewichtslagen der Dichten des Zentrums nicht genau mit den Minima der Kurven übereinstimmen. Dies ist, wie gesagt, durch die Kräfte, die zwischen L.-Molekülen herrschen, verursacht. Bei Steigerung der Temperatur der Lösung wird die Dichte des Lösungsmittels und dadurch auch die Kohäsionskräfte kleiner (größere mittlere Abstände der Moleküle). Die Gleichgewichtslage im Zentrum verschiebt sich in der Richtung der Minima der Kurven (vermutlich immer in der Richtung der kleineren Dichten). Die Maxima der Banden verschieben sich in der Richtung, die von der relativen Lage der beiden Kurven abhängt. (Der in der Fig. 2 gezeichneten Kurve entspricht eine Rotverschiebung bei wachsender Temperatur).

Einen ganz unmittelbaren Einfluß hat die Temperatur auf die Breite der Banden. Das mittlere Dichteschwankungsquadrat ist ja (fern vom

---

[1]) Vgl. z. B. die Fluoreszenzbande von Fluoresceinlösungen in Wasser und Glycerin [S. Szczeniowski, Bull. Int. de l'Acad. Pol. (A) 1927, S. 127; C. R. Soc. Pol. phys. **8**, 53, 1927].

[2]) J. Starkiewicz, C. R. Soc. Pol. phys. **4**, 73, 1929.

kritischen Punkt) der absoluten Temperatur proportional. Da die Dichteschwankungen und die damit verbundenen Wechselwirkungsenergieänderungen in ziemlich schmalen Grenzen verlaufen, so kann man die große Breite der Banden nur dadurch erklären, daß in dem dem Minimum der einen Kurve entsprechenden Gebiet der Dichten die andere einen steilen Verlauf hat. Das hat zur Folge, daß die Absorptionskurve nur langsam nach Violett und die Fluoreszenzkurve nach Rot abklingt. Es ist leicht zu sehen, daß die Fluoreszenzkurve auf der violetten Seite einen ähnlichen Verlauf wie die Absorptionskurve auf der langwelligen Seite (aber in umgekehrter Wellenlängenrichtung) zeigt. Die Übergänge entsprechen ja demselben Dichtengebiet, die Verteilungskurven (W_{I} und W_{II}) dagegen verlaufen in entgegengesetztem Sinne.

Je unabhängiger von äußeren Störungen die Eigenfrequenzen des Moleküls sind, desto weniger ändert sich die Wechselwirkungsenergie bei dem Quantensprung. Die Minima der Kurven sind weniger gegeneinander verschoben und die Kurven haben ähnlicheren Verlauf. Die Banden werden relativ schmal sein, die Absorptions- und Fluoreszenzbanden werden ungefähr dieselbe spektrale Lage besitzen und werden von irgendwelchen Änderungen (z. B. der Temperatur) in Lösungsmitteln ziemlich unabhängig.

Die Quantenausbeute der Fluoreszenz muß (wenn keine anderen Quantensprünge in Frage kommen) immer dieselbe sein, unabhängig davon, mit welcher Wellenlänge die Fluoreszenz erregt wird. Die Energieausbeute soll danach linear mit der Wellenlänge wachsen [Wawilowsches Gesetz[1])].

Den plötzlichen Abfall der Ausbeute, wenn die erregende Wellenlänge die des Maximums der Intensität in der Fluoreszenzbande übersteigt[2]), kann man nicht ohne weiteres erklären. Es ist sehr wahrscheinlich, daß in diesem Gebiet, wo der Absorptionskoeffizient bloß noch 0,6 bis 2% [3]) des maximalen beträgt, der größte Teil der Lichtschwächung gar nicht von der Absorption in der in Betracht kommenden Bande herrührt; es kann sich z. B. da eine andere Bande überlagern.

Es ist sehr wohl verständlich, daß bei Überlagerung verschiedener Banden, zwischen denen auch solche, die nicht zur Fluoreszenz führen, sein können, das Wawilowsche Gesetz verletzt sein kann. Die genauesten

---

[1]) S. I. Wawilow, ZS. f. Phys. **42**, 311, 1927.

[2]) S. Valentiner u. M. Rössiger, ebenda **36**, 81, 1926; S. I. Wawilow, ebenda **42**, 311, 1927.

[3]) S. Szczeniowski, C. R. Soc. Pol. phys. **8**, 53, 1927; Bull. Int. de l'Acad. Pol. (A) 1927, S. 127.

Messungen der Fluorezenzausbeute, die bis jetzt vorliegen, sind für Fluorescein in verschiedenen Lösungsmitteln mittels einer photoelektrischen Photometrie von Szczeniowski[1]) ausgeführt worden. Diese Messungen zeigen sehr beträchtliche Abweichungen von dem Wawilowschen Gesetz; die Abweichungen sind gerade da besonders groß, wo sich neue Banden als Buckeln auf der Hauptabsorptionsbande bemerkbar machen.

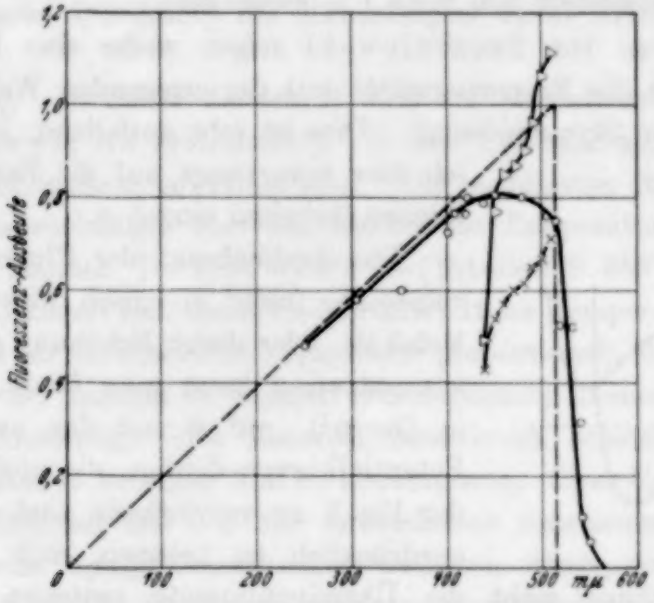


Fig. 3.

– – – – – Theoretische Kurve.
–○–○– Von Wawilow beobachtete Kurve in einer alkalisch-wässerigen Fluoresceinlösung, Konzentration $2{,}10^{-3}$ g/cm³.
–×–×– Fluoreszenzausbeute in einer wässerigen Fluoresceinlösung, Konzentration 1, 2, 4, $8 \cdot 10^{-4}$ g/cm³ nach Szczeniowski.
–▽–▽– Fluoreszenzausbeute in einer Fluoreszeinlösung in Glycerin, Konzentration $8 \cdot 10^{-4}$ g/cm³ nach Szczeniowski.

Daß das Quantenäquivalenzgesetz bei den Versuchen von Wawilow von 500 bis 250 mμ gut erfüllt ist, ist recht erstaunlich. Daß aber das Gesetz wohl nicht allgemein gültig sein kann, kann man aus Messungen von Szczeniowski entnehmen[2]).

In der Fig. 3 sind neben den theoretischen und experimentellen Kurven nach Wawilow die Kurven nach Messungen von Szczeniowski aufgetragen. Wawilow hat die Messungen in einer wässerigen (im Sichtbaren in einer alkalisch-wässerigen) Fluoresceinlösung von der Konzentration $2 \cdot 10^{-3}$ g/cm³ ausgeführt. Die Ausbeute zwischen 400 und 500 mμ hält

[1]) Siehe Note 1 S. 466.

[2]) S. Szczeniowski, l. c. Nebenbei sei bemerkt, daß diese Messungen zweifellos zeigen, daß die Starksche Hypothese der „latenten Fluoreszenz" nicht mehr aufrecht zu erhalten ist.

Wawilow für praktisch konstant und gleich etwa 0,8. Die letzten rechts liegenden Meßpunkte hält Wawilow selbst für ungenau. Die Messungen von Szczeniowski (wässerige Fluoresceinlösung von der Konzentration 1, 2, 4 und $8 \cdot 10^{-4}$ und Fluoresceinlösung in Glycerin von der Konzentration $8 \cdot 10^{-4}$ g/cm³) waren unter sorgfältigster Einführung aller nötigen Korrektionen (Reabsorption!) mit der *relativen* Genauigkeit von etwa 4% und der absoluten von etwa 7% ausgeführt.

Die Kurven von Szczeniowski zeigen weder eine Konstanz der Ausbeute noch die Proportionalität mit der erregenden Wellenlänge (besonders die für Glycerinlösung). Dies ist sehr auffallend, jedoch möchte ich hier keineswegs auf die Kritik der angeführten Arbeiten eingehen.

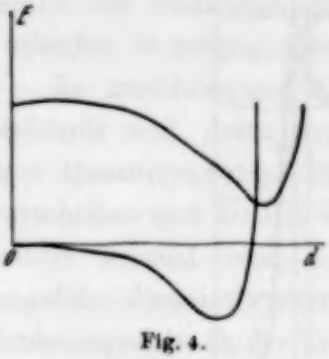


Fig. 4.

Die Auslöschung der Fluoreszenz durch zugesetzte (nicht chemisch wirkende) fremde Moleküle, oder durch Erhöhung der Farbstoffkonzentration kann man leicht, ähnlich wie in Gasen[1]), auf Grund der entsprechenden Potentialkurven deuten, die nicht mit denen der Fig. 2 zu verwechseln sind. Es ist aber ausdrücklich zu betonen, daß für die auslöschende Wirkung nicht die Übereinstimmung zwischen Absorptionsfrequenzen des F.- und des Zusatzmoleküls, sondern die zwischen der Fluoreszenzfrequenz des F.-Moleküls und der Absorptionsfrequenz des Zusatzmoleküls maßgebend ist. Diese merkwürdige Erscheinung ist von J. Perrin[2]) beobachtet und als „induction moléculaire" gedeutet worden.

Es kann vorkommen, daß, obgleich keine Auslöschung durch „induction moléculaire" stattfindet, doch keine Fluoreszenz in Erscheinung tritt. Dieses könnte z. B. dann vorkommen, wenn das Minimum der oberen Kurve der Fig. 2 so weit von dem der unteren verschoben ist, daß zwischen einem durch Absorption erreichten Punkt der Kurve und deren Minimum der Schnittpunkt der beiden Kurven liegt (Fig. 4). Dann kann das erregte Zentrum strahlungslos in den normalen Zustand zurückkehren.

Selbstverständlich haben die Dichteschwankungen keinen unmittelbaren Einfluß auf die relative Intensität der Banden. Das Lösungsmittel stellt nur immer die dem thermischen Gleichgewicht entsprechende Oszillationsverteilung her und kann, wie oben gesagt, die Energiestufen

[1]) A. Jabłoński, ZS. f. Phys. **70**, 723, 1931.
[2]) J. Perrin, C. R. **184**, 1097, 1927.

verbreitern und eventuell verschieben. Die Übergangswahrscheinlichkeiten für Oszillationen würden durch ein Gesetz, das dem für die Gasmoleküle ähnlich wäre (Franck-Condonsches Prinzip), gegeben.

Herrn Dr. R. Frisch, Assistent am Institut für physikalische Chemie der Hamburgischen Universität, möchte ich meinen herzlichsten Dank für die kritische Durchsicht des Manuskriptes dieser Arbeit aussprechen.

Nachtrag. In dieser Zeitschrift sind vor kurzem zwei Mitteilungen von W. L. Lewschin erschienen[1]), die der Untersuchung der Spektren von Farbstofflösungen gewidmet sind. Die wichtigsten für unser Thema sind die Untersuchungen über den Einfluß der Temperatur auf die Breite und Lage der Banden. Die Halbwertsbreite (Tabelle 2, S. 383 der Lewschinschen Arbeit) ändert sich danach sehr stark mit der Temperatur (manchmal sogar stärker als der absoluten Temperatur proportional), die Verschiebung der Maxima der Banden ist dagegen ordnungsmäßig kleiner. Der Abstand zwischen Fluoreszenz- und Absorptionsmaximum scheint bei Senkung der Temperatur nicht gegen Null zu konvergieren. Diese Ergebnisse stehen in vollem Einklang mit den hier entwickelten Anschauungen. Was die Lewschinsche Spiegelkorrespondenz zwischen Absorptions- und Fluoreszenzbanden betrifft, so wäre sie nur dann zu erwarten, wenn die Potentialkurven der Fig. 2 der vorliegenden Arbeit genaue Spiegelbilder voneinander wären. Man darf aber annehmen, daß meistens in erster Näherung (für *kleine* Dichteschwankungen) die beiden Kurven ziemlich symmetrisch und etwas ähnlich verlaufen, was in gewisser Näherung das Spiegelkorrespondenzgesetz ergeben könnte.

[1]) W. L. Lewschin, ZS. f. Phys. **72**, 368, 382, 1931.

Anomale Feinstruktur und Isotopenverschiebung im Cl^+-Spektrum.

Von **S. Tolansky**, zurzeit Berlin-Charlottenburg, Phys.-Techn. Reichsanstalt.

(Eingegangen am 17. November 1931.)

Linien des Cl^+-Spektrums, die *s*-Elektronenterme enthalten, werden auf Feinstruktur geprüft, aber im Gegensatz zu den theoretischen Erwartungen wird keine Hyperfeinstruktur gefunden. Die vorgeschlagene Erklärung ist, daß der $g(I)$-Faktor unnatürlich klein ist, da ein Kernspin von $^3/_2$ in Cl_{35} früher aus Messungen im Bandenspektrum von Cl_{35-35} abgeleitet worden ist. Eine Isotopenverschiebung ist beobachtet und diese ist größer, als die einfache Bohrsche Theorie voraussagt.

In einer vorläufigen Mitteilung[1]) wurde bemerkt, daß die Beobachtungen an der Feinstruktur in den Bogenlinien von Brom und Jod die respektiven Kernspinwerte $^3/_2$ und $^9/_2$ ergaben. Die Strukturen sind jetzt gründlicher analysiert und die Aufspaltungsfaktoren für viele Terme festgestellt worden. Die ausführlichen Ergebnisse sind an anderer Stelle mitgeteilt, aber die Haupttatsachen für Terme, die unverbundenen *s*-Elektronenkonfigurationen angehören, werden hier genannt. Die Bogenspektra der Halogene sind analysiert wie folgt: F I bei Dingle[2]), Cl I bei Kiess und de Bruin[3]), Br I bei Kiess und de Bruin[4]) und J I bei Evans[5]). In allen Fällen sind die theoretisch erwarteten Strukturen beobachtet und die Hundschen Terme wie in Tabelle 1 gefunden worden.

Tabelle 1. Terme der Bogenspektra der Halogene.

Elektronenkonfiguration	Terme									
Seriengrenze	^3P						^1D			^1S
$ns^2\ np^5$		^2P								
$ns^2\ np^4\ (n+1)s$.		^2P			^4P			^2D		^2S
$ns^2\ np^4\ (n+1)p$.	^2S	^2P	^2D	^4S	^4P	^4D	^2P	^2D	^2F	^2P
$ns^2\ np^4\ nd$	^2P	^2D	^2F	^4P	^4D	^4F				

[1]) S. Tolansky, Nature **127**, 855, 1931.

[2]) H. Dingle, Proc. Roy. Soc. London (A) **117**, 407, 1928.

[3]) C. C. Kiess u. T. L. de Bruin, Bur. of Stand. Journ. of Res. **2**, 1117, 1929.

[4]) C. C. Kiess u. T. L. de Bruin, ebenda **4**, 667, 1930.

[5]) S. F. Evans, Proc. Roy. Soc. London (A) **133**, 417, 1931.

Tabelle 2. Terme der ersten Funkenspektra der Halogene.

Elektronenkonfiguration	Terme		
Seriengrenze	^4S	^2D	^2P
$ns^2\ np^3\ (n+1)\,s$.	$^5S\ \ ^3S$	$^3D\ \ ^1D$	$^3P\ \ ^1P$
$ns^2\ np^3\ (n+1)\,p$.	$^5P\ \ ^3P$	$^3F\ \ ^3D\ \ ^3P$ $^1F\ \ ^1D\ \ ^1P$	$^3D\ \ ^3P\ \ ^3S$ $^1D\ \ ^1P\ \ ^1S$
$ns^2\ np^3\ nd$	$^5D\ \ ^3D$	$^3G\ \ ^3F\ \ ^3D\ \ ^3P\ \ ^3S$ $^1G\ \ ^1F\ \ ^1D\ \ ^1P\ \ ^1S$	$^3F\ \ ^3D\ \ ^3P$ $^1F\ \ ^1D\ \ ^1P$

Nur das F II-Spektrum[1]) und das Cl II-Spektrum[2]) sind bekannt, aber in beiden Fällen stimmen die Beobachtungen mit der Theorie gut überein. Wenn man die Bogenspektra zuerst nimmt, sieht man, daß die ^2P- und ^4P-Terme der $ns^2\ np^4\ (n+1)\,s$-Konfiguration (n ist 2, 3, 4, 5, für F, Cl, Br, J) die einzigen wichtigen Terme sind, in denen ein unverbundenes s-Elektron einbegriffen ist, und deshalb sollten diese Terme breite Feinstruktur zeigen. Dasselbe bezieht sich auf die $ns^2\ np^3\ (n+1)\,s$-Terme der ersten Funkenspektra. Diese erwarteten breiten Strukturen wurden in den $4\,s^2\ 4\,p^4\ 5\,s$-Termen von Br I und in den $5\,s^2\ 5\,p^4\ 6\,s$-Termen von J I gefunden. Dann wurden in Übereinstimmung mit der Methode der Vektorkupplung, die von White und Ritschl[3]) vorgeschlagen ist, die breitesten Strukturen gefunden in den Termen, in denen alle Elektronenspinvektoren parallel sind und deren Multiplizität die höchste ist. Dieses zeigt Tabelle 3. Intervallfaktoren für die Terme sind in $cm^{-1} \cdot 10^{-3}$ geschrieben.

Tabelle 3.

Halogen	Konfiguration	Term	Intervallfaktor	Totale Breite
Br	$4\,s^2\ 4\,p^4\ 5\,s$	$^4P_{5/2}$	55	495
		$^4P_{3/2}$	42	252
J	$5\,s^2\ 5\,p^4\ 6\,s$	$^4P_{5/2}$	39,5	988
		$^4P_{3/2}$	20,5	309

Die Tabelle stimmt überein mit den Beobachtungen von White und Ritschl (ebenda) bei Mn I, obgleich hier nicht vollkommen eine LS-Kupplung vorliegt.

[1]) H. Dingle, Proc. Roy. Soc. London (A) **128**, 600, 1930.
[2]) K. Murakawa, ZS. f. Phys. **69**, 507, 1931.
[3]) H. E. White u. R. Ritschl, Phys. Rev. **35**, 1146, 1930.

Da die Theorie voraussagt, daß für ein tief eindringendes s-Elektron der Intervallfaktor proportional $Z_i Z_0^2/n_e^3$ ist, wo Z_i die Kernladung im inneren Teil und Z_0 im äußeren Teil der Bahn und n_e der Rydbergsche Nenner ist, so folgt, daß die Strukturen von Funkenlinien viel gröber als die entsprechenden Bogenlinienstrukturen sein sollten. Dies ist schon in vielen Fällen bestätigt worden. In J^+ wurde grobe Feinstruktur früher bei Wood und Kimura[1]) beobachtet, obgleich ihr Auflösungsvermögen und ihre Lichtquelle nicht gut genug für die Bogenlinienstrukturen waren, so daß sie die Bogenlinien als einfach notierten. Einige Br^+-Linien wurden gesehen, während die Br-Bogenlinien analysiert wurden. Diese zeigen auch grobe Strukturen. Weder die J^+- noch die Br^+-Spektra sind analysiert worden, aber da die F^+- und Cl^+-Spektra, wie theoretisch erwartet, ausfallen, kann man natürlich annehmen, daß sie auch der Theorie nahekommen werden. Auf diese Weise entstehen diese groben Strukturen zweifellos aus den $5\,s^2\,5\,p^3\,6\,s$- und $4\,s^2\,4\,p^3\,5\,s$-Konfigurationen bzw. in J^+ und Br^+. Wenn auf dieser Grundlage das Chloratom einen Kernspin hat, so sollten breite Strukturen in den $3\,s^2\,3\,p^4\,4\,s$-Termen von Cl I und viel gröbere Strukturen in den $3\,s^2\,3\,p^3\,4\,s$-Termen von Cl II erscheinen.

Chlor besteht aus drei Isotopen, nämlich 35, 37, 39. Das Isotop 39 ist außerordentlich schwach und das Mengenverhältnis von 35 : 37 = 1,59 : 1. Nur über den Cl_{35}-Kern ist etwas bekannt. Der Kernspin des Cl_{35} ist bekannt durch die ausgezeichneten Messungen von Elliot[2]) am Intensitätswechsel der Rotationslinien der Cl_{35-35}-Banden. 170 Linien wurden gemessen und das mittlere Verhältnis der Intensitäten ist 1,36 : 1. Dies ist eine untere Grenze, und da ein Kernspin von $^5/_2$ ein Verhältnis von 1,40 : 1 benötigt, folgt, daß der Wert $^5/_2$ als ziemlich zuverlässig angenommen werden kann. Keine Feinstruktur wurde in den Cl-Bogenlinien beobachtet. Murakawa (l. c.), der eine kondensierte Entladung in Cl-Dampf in einer Kapillare und ein 35 Platten-Stufengitter benutzte, konnte zwischen Cl I- und Cl II-Linien dadurch unterscheiden, daß die ersteren scharf und die Cl II-Linien etwas verbreitert waren.

Zur Entscheidung wurde versucht, die Chlorlinien, die in der Hohlkathode in Helium erscheinen, mit hohem Auflösungsvermögen zu prüfen. Diese Linien wurden zuerst von Paschen[3]) erhalten, wenn eine Spur von Chlor in sehr reines Helium eingeführt wurde. Er bewies, daß diese Linien

---

[1]) R. W. Wood u. M. Kimura, Astrophys. Journ. **46**, 181, 1917.
[2]) A. Elliot, Proc. Roy. Soc. London (A) **127**, 68, 1930.
[3]) F. Paschen, Ann. d. Phys. **71**, 537, 1923.

zu Triplett- und Quintettsystemen gehören. Der von mir benutzte Apparat hatte eine Zylinderhohlkathode aus Aluminium. Reines Helium wurde hindurchgeschickt, und reines Chlor, das durch die Erhitzung von $AuCl_3$ erhalten wurde, wurde in den Strom von Helium eingeleitet. Wenn das Helium ganz rein war, erschienen die Multipletts

$$4s\ ^3D_{123} - 4p\ ^3D_{123},\quad 4s\ ^5S_2 - 4p\ ^5P_{123},\quad 4s\ ^3D_{123} - 4p\ ^3P_2.$$

Die Stromstärke betrug 0,06 Amp. und die Linien wurden mit einem versilberten Fabry-Perot-Interferometer mit Plattenabständen von 8 und 20 mm beobachtet. [Die Platten wurden von Ritschl[1]) versilbert.] Nur die starken Linien $4s\,^5S_2 - 4p\,^5P_{123}$, $4s\,^3D_3 - 4p\,^3P_2$ und $4s\,^3S_1 - 4p\,^3P_2$ konnte man photographieren. Obgleich das Auflösungsvermögen bei 20 mm etwa zwei Millionen ist, bemerkte man keine Spur einer Struktur, außer daß die Linien nur eine kleine Verbreiterung nach kurzen Wellenlängen zeigten. Es wurde beschlossen, die Lichtquelle zu verbessern und eine mit flüssiger Luft gekühlte Schüler-Lampe, die mit Helium gefüllt war, zu benutzen. Die Lampe wurde erst mit Chlor gefüllt bei einem Dampfdruck von ungefähr 2 mm, und wenn die Hohlkathode mit flüssiger Luft gekühlt war, wurde sie mit festem Chlor bedeckt; der Dampfdruck wurde dann sehr klein. Mit einer Stromstärke von 0,25 Amp. erscheinen dieselben Chlorlinien wie bei der heißen Kathode, aber natürlich waren sie viel enger, aber auch nach kurzen Wellen verbreitert. Der Dampfdruck des Heliums war sehr kritisch, jedoch bei richtigem Druck erschien ein helles Glimmlicht über der Hohlkathode. Besonders stark ist die Triplettgruppe $4s\,^5S_2 - 4p\,^5P_{123}$. Keine dieser Linien zeigt irgendwelche Struktur. Da der I-Wert für Cl_{35} $^5/_2$ ist, muß die ganze Breite der Feinstruktur in dem $4s\,^3D_3$-Term $17^1/_2 \cdot A$ sein, wo A der Intervallfaktor ist, und in dem $4s\,^5S_2$-Term $10 \cdot A'$ sein, wo A' der Faktor dieses Terms ist. Im ersten Falle sollten die Linien ein Sextett sein und im zweiten ein Quintett.

Es gibt drei mögliche Erklärungen:

1. Die Termanalyse kann falsch sein. Dies ist ziemlich unwahrscheinlich, da die Linien, die man als stark erwartete, stark gefunden wurden. Weiter hat Murakawa keine breite Feinstruktur in irgendwelchen Funkenlinien gesehen, und wenn die Analyse nicht richtig ist, dann müßten wenigstens einige Linien, die er sah, zu s-Elektronentermen gehören, und daher sollten sie breit sein.

---

[1]) R. Ritschl, ZS. f. Phys. **69**, 578, 1931.

2. Es könnte eine anomale Kupplung in dem Elektronensystem sein, aber aus der Analyse findet sich kein Grund, das anzunehmen.

3. Der $g\,(I)$-Faktor des Kernes könnte außerordentlich klein sein und daher ist die ganze Breite der Feinstruktur sehr klein.

Es scheint, daß die letzte Möglichkeit die wahrscheinlichste Erklärung ist. Mc Lennan, Mc Lay und Crawford[1]) haben schon bemerkt, daß der $g\,(I)$-Faktor in Tl zu groß ist, um nur zu Protonenspin zu gehören, und um das zu erklären, schlagen sie vor, auch die Bahnbewegung der Protonen zu berücksichtigen. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die Protonenkonfiguration in Cl_{35} einen kleinen $g\,(I)$-Faktor ergibt.

Isotopeneffekt. Die Linien verbreiterten sich nach kurzen Wellenlängen, und dies könnte eine Isotopenverschiebung sein. Mit einem Plattenabstand von 35 mm und durch Abblendung der Öffnung des Interferometers bis auf 1 cm wurden die Linien als Dubletts aufgelöst. Die schwächere Komponente lag auf der Seite der kurzen Wellenlängen. Die schärfste Linie ist $4\,s\ {}^5S_2 - 4\,p\ {}^5P_2$, und das geschätzte Intensitätsverhältnis der Komponenten ist 1,5 : 1. Nach der einfachen Bohrschen Theorie sollte das Isotop 37 nach der kurzen Wellenlänge bei 0,018 cm^{-1} verschoben sein. Die beobachtete Verschiebung ist 0,035 cm^{-1}. Das Intensitätsverhältnis sollte 1,59 : 1 sein und, wie schon früher bemerkt, wurde es als 1,5 : 1 geschätzt. Man kann kaum zweifeln, daß der beobachtete Effekt eine wahre Isotopenverschiebung ist. Es ist interessant zu bemerken, daß die Verschiebung größer ist, als von der einfachen Theorie vorausgesagt wird. Dieses jedoch ist nicht erstaunlich, da die meisten der früher bemerkten Isotopenverschiebungen zu groß sind.

Die ungefähre Breite der einzelnen Komponenten dieser Linie ist 0,03 cm^{-1}, d. h. die Größenordnung des Intervallfaktors ist nur 0,003 cm^{-1}. Dieser ist unnatürlich klein, verglichen mit den Br- und J-Werten. Der Mangel an Struktur in Cl_{37} wie auch in Cl_{35} ist bemerkenswert. Er kann auf folgende Art erklärt werden. Man nehme an, daß die Protonenkonfiguration in Cl_{35} einen kleinen $g\,(I)$-Faktor verursacht. Dann ist es möglich, daß Cl_{37} durch die Addition von zwei Protonen, deren Spinvektoren antiparallel sind, aufgebaut ist. Deshalb ist der Beitrag dieser beiden Protonen praktisch Null, so daß der $g\,(I)$-Faktor von Cl_{37} mit dem von Cl_{35} beinahe identisch sein könnte. Dies würde den Mangel an Struktur in beiden Isotopen erklären. Die vorgeschlagene Erklärung über das Cl_{37}-Atom ist

[1]) J. C. McLennan, A. B. McLay u. M. F. Crawford, Proc. Roy. Soc. London (A) **133**, 652, 1931.

ganz vernunftgemäß, da die Isotopen 79 und 81 von Brom beide den identischen Spin von $^3/_2$ besitzen und auch denselben g (I)-Faktor, soweit er gemessen werden konnte. Von dem Kernspin von Cl_{37} ist nichts bekannt, aber die Anzeichen sprechen dafür, daß er derselbe ist wie bei Cl_{35}.

Ich möchte Herrn Präsident Paschen für nützliche Ratschläge meinen Dank aussprechen. Diese Arbeit wurde durch ein Earl Grey Memorial Fellowship des Armstrong College, Newcastle, England, ermöglicht.

Berlin-Charlottenburg, Physikalisch-Technische Reichsanstalt, Laboratorium des Präsidenten.

Das Zweielektronenspektrum des Bors, B II, und irreguläre Dubletts der Serie Be I bis O V.

Von **Bengt Edlén** in Upsala.

Eingegangen am 1. November 1931.)

Mit neuen Messungen ist die Analyse von B II weitergeführt, so daß jetzt 15 Singulettlinien und 15 Triplettgruppen identifiziert sind. Die Ionisierungsspannung ($2\,{}^1S_0$) wird zu 25,007 Volt bestimmt, und der metastabile Grundterm des Triplettsystems ($2\,{}^3P_2$) liegt 4,580 Volt darüber. Ein Vergleich mit den schon bekannten Termen des Be I zeigt, wie diese — mit einigen auffallenden Ausnahmen — sich gut an die homologe Reihe B II, C III, N IV und O V anschließen.

Das Vakuumfunkenspektrum des Borsäureanhydrids ist mit einem Vakuumgitter- und einem Quarzprismenspektrographen untersucht worden. Die Messungen im langwelligen Gebiet wurden vor einiger Zeit im Zusammenhang mit B III kurz beschrieben, wobei auch eine Übersicht früherer Messungen geliefert wurde[1]). Durch Extrapolation von dem ausführlich analysierten Spektrum C III[2]) und den noch nur teilweise untersuchten Spektren N IV und O V war es möglich, die von Bowen und Millikan[3]) begonnene Analyse von B II so zu erweitern, daß sie jetzt das ganze experimentell klassifizierte B II-Spektrum, insgesamt 42 Linien, umfaßt. Es sind dabei alle Triplettidentifizierungen Bowen und Millikans bestätigt worden, wogegen ihre Singuletts mit Ausnahme der Resonanzlinie alle abgelehnt werden müssen. Sämtliche von Sawyer und Smith[4]) gedeuteten Kombinationen haben sich hier wie in B III als irrtümlich erwiesen.

Das Triplettspektrum. Bowen und Millikan entdeckten die Kombinationen des Grundterms $2\,{}^3P$ mit den Termen $3\,{}^3S$, $3\,{}^3D$, $4\,{}^3D$ und $2\,p\,2\,p^3P$ und erhielten dann eine zuverlässige Bestimmung der Grenze durch die wasserstoffähnliche Serie $3\,{}^3D - n^3F$ ($n = 4{,}5$). Sie fanden auch $3\,{}^3P - 4\,{}^3S$ und konnten mit Hilfe des irregulären Dubletts $3\,{}^3S - 3\,{}^3P$ eine Schätzung dieser Terme angeben, die sich bis auf 300 cm^{-1} als richtig erwiesen hat.

Dies System wird jetzt durch Linien im langwelligen Gebiet (Tabelle 1) fester gebunden und erweitert. So werden $3\,{}^3P$ und $4\,{}^3S$ durch $3\,{}^3P - 4\,{}^3D$ fixiert. Die Terme $5\,{}^3S$ und $5\,{}^3D$ sind mit der Rydbergtabelle geschätzt worden, wonach ihre Kombinationen mit $3\,{}^3P$ an der Aufspaltung erkannt

[1]) B. Edlén, ZS. f. Phys. **72**, 763, 1931.
[2]) B. Edlén, ebenda **72**, 559, 1931.
[3]) I. S. Bowen u. R. A. Millikan, Phys. Rev. **26**, 310, 1925.
[4]) R. A. Sawyer u. F. R. Smith, Journ. Opt. Soc. Amer. **14**, 287, 1927.

Tabelle 1. Triplettlinien in B II.

Int.	λ Luft	ν	Kombination	λ Bowen u. Millikan
2	4784,29	20 895,9	$3D - 4P$	
3	4472,82	22 351,0	$3P_2 - 4S^*$	4472,83
2	4472,08	22 354,7	$3P_{01} - 4S^*$	4472,12
7	4121,95	24 253,5	$3D - 4F^*$	4121,61
3	3323,61	30 079,2	$3P_2 - 4D$	
2	3323,20	30 082,9	$3P_{01} - 4D$	
0	3225,27	30 996,2	$3D - 2p\,3s\,P_0$	
1	3224,25	31 006,0	$3D - 2p\,3s\,P_1$	
2	3222,08	31 026,9	$3D - 2p\,3s\,P_2$	
2	2918,07	34 259,2	$3D - 5F^*$	2918,13
1	2709,00	36 903,1	$3P_2 - 5S$	
0	2708,73	36 906,8	$3P_{01} - 5S$	
0	2510,54	39 820,0	$3D - 6F$	
1	2459,91	40 639,7	$3P_2 - 5D$	
0	2459,70	40 643,4	$3P_{01} - 5D$	
1	2393,23	41 771,8	$3S - 4P$	
	λ vac.			
4	1624,37	61 562,3	$2P_2 - 2p\,2p\,P_1^*$	1624,46
4	1624,16	61 570,3	$2P_1 - 2p\,2p\,P_0^*$	1624,25
5	1623,99	61 576,7	$2P_{21} - 2p\,2p\,P_{21}^*$	1624,08
4	1623,77	61 585,1	$2P_0 - 2p\,2p\,P_1^*$	1623,86
4	1623,57	61 592,7	$2P_1 - 2p\,2p\,P_2^*$	1623,66
2	1082,06	92 416,3	$2P_2 - 3S^*$	1082,10
2	1081,85	92 434,3	$2P_{01} - 3S^*$	1081,88
1	984,65	101 558,9	$2p\,2p\,P - 2p\,3d\,D$	
2	882,67	113 292,6	$2P_2 - 3D^*$	882,69
2	882,54	113 309,3	$2P_{01} - 3D^*$	882,55
1 d	731,37	136 729,7	$2P - 4D^*$	731,46

* Identifiziert von Bowen und Millikan.

Tabelle 2. Tripletterme in B II.

	ν		n*		ν		n*
$3S$	73 122,1		2,4500	$4F$	27 992,5		3,9598
$4S$	36 545,3		3,4656	$5F$	17 986,8		4,9399
$5S$	21 993,2		4,4674	$6F$	12 426,0		5,9433
$2P_0$	165 561,4	6,4					
P_1	165 555,0	16,4		$2p\,2p\,P_0$	103 984,7	8,4	
P_2	165 538,6		1,6283	P_1	103 976,3	14,0	
				P_2	103 962,3		1,6973
$3P_{01}$	58 900,0	3,7					
P_2	58 896,3		2,7299	$2p\,3s\,P_0$	21 249,8	9,8	
$4P$	31 350,3		3,7417	P_1	21 240,0	20,9	
$5P$	19 561,3		4,7369	P_2	21 219,1		2,5110
$3D$	52 246,0		2,8985	$2p\,3d\,D$	2 410,4		2,9393
$4D$	28 817,1		3,9027				
$5D$	18 256,6		4,9033				

werden. Durch die Linien $3\,^3S - 4\,^3P$ und $3\,^3D - 4\,^3P$ wird der Term $4\,^3P$ bewiesen. Die erweiterten D- und F-Serien ermöglichen eine Bestimmung der Seriengrenze bis auf etwa 100 cm^{-1} genau. Wie aus den Beispielen in Tabelle 5 ersichtlich ist, können die verschobenen Terme ganz genau extrapoliert werden. Sie geben aber schwache Linien, und außer $2\,p\,2\,p^3P$ sind nur zwei, nämlich $2\,p\,3\,s\,^3P$ und $2\,p\,3\,d\,^3D$, sicher gefunden.

Die effektiven Quantenzahlen sind mit $R_B = 109731{,}5$ berechnet worden, wobei die verschobenen Terme zuerst durch Addition von 48392,6 auf die Grenze $2\,^2P_{3/2}$ des B III übergeführt worden sind.

Die Ionisierungsspannung des metastabilen Zustandes ist $2\,^3P_2 \cdot 1{,}234 \cdot 10^{-4}$ Volt = 20,427 Volt.

Das Singulettspektrum. Im Singulettsystem machten Bowen und Millikan[1]) die folgenden Identifizierungen: $2\,^1S - 2\,^1P = \lambda\,1362$, $2\,^1P - 3\,^1D = \lambda\,1378$, $2\,^1P - 3\,^1S = \lambda\,1842$ und $2\,^1S - 2\,^3P = \lambda\,3452$. Dazu fügten Ericson und Edlén[2]) die Linie $2\,^1S - 3\,^1P = \lambda\,693$ hinzu. Nach Tabelle 5 wird die Resonanzlinie $2\,^1S - 2\,^1P$ vom Gesetz der irregulären Dubletts vollkommen bestätigt, wohingegen $\lambda\,1842$ und $\lambda\,3452$ in Analogie mit C III als $2\,^1P - 2\,p\,2\,p\,^1S$ und $2\,^1P - 2\,p\,2\,p\,^1D$ gedeutet werden müssen. Dadurch werden die sämtlichen vier Grundterme festgelegt und auch durch Kombinationen mit $3\,^1P$ bewiesen.

Diese Ergebnisse sind kürzlich mitgeteilt worden, wobei die Terme auf Grund der Deutung Bowen und Millikans von $2\,^1P - 3\,^1D$ berechnet wurden[3]). Später erwies sich aber diese Deutung als unhaltbar wegen unwahrscheinlicher Werte der Terme und der Differenz $3\,^1P - 3\,^1D$. Wenn $2\,^1P - 3\,^1D$ anstatt mit einem aus C III — O V extrapolierten Wert von $3\,^1P - 3\,^1D$ berechnet wird, kommt man gerade auf eine starke Borlinie bei $\lambda\,1230$, die folglich als $2\,^1P - 3\,^1D$ angenommen wird. Diese Identifizierung wird dann durch Kombinationen mit $2\,p\,3\,d\,^1F$ bewiesen. Es ist nicht möglich gewesen, die Existenz einer Borlinie bei $\lambda\,1378$ zu bestätigen, aber sie kann durch die dritte Ordnung von $\lambda\,459$ C III verborgen sein. Jeder der Terme $4\,S$, $4\,D$ und $4\,F$ konnte nur durch eine einzige Linie festgelegt werden. Die anomalen Terme $2\,p\,3\,p\,^1D$ und $2\,p\,3\,d\,^1F$ sind je durch zwei Kombinationen bewiesen. Es bleibt jetzt eine ziemlich starke Borlinie bei $\lambda\,3032$ übrig, die als $3\,^1D - 2\,p\,3\,s\,^1P$ gedeutet werden könnte.

Die Ionisierungsspannung ist $2\,^1S_0 \cdot 1{,}234 \cdot 10^{-4}$ Volt = 25,007 Volt.

---

[1]) I. S. Bowen u. R. A. Millikan, Phys. Rev. **26**, 310, 1925.
[2]) A. Ericson u. B. Edlén, ZS. f. Phys. **59**, 656, 1930.
[3]) B. Edlén, Nature **127**, 744, 1931.

Tabelle 3. Singulettlinien in B II.

Int.	λ Luft	ν	Kombination	λ Bowen u. Millikan
2	6081,0	16 440,0	$2p\,2p\,S$ — $3P$	
3	4940,64	20 234,6	$3D$ — $4F$	
2	4194,82	23 832,2	$3P$ — $4S$	
10	3451,41	28 965,4	$2P$ — $2p\,2p\,D$	3451,34
2	3179,34	31 444,0	$3P$ — $4D$	
3	3032,28	32 968,9	$3D$ — $2p\,3s\,P$	
5	2395,06	41 739,9	$2p\,2p\,D$ — $3P$	
1	2323,02	43 034,1	$3D$ — $2p\,3d\,F$	
2	2220,31	45 024,6	$3P$ — $2p\,3p\,D$	
	λ vac.			
3	1842,80	54 265,3	$2P$ — $2p\,2p\,S$	1842,83
5	1362,46	73 396,7	$2S$ — $2P$*	1362,46
2	1230,16	81 290,2	$2P$ — $3D$	
0	1048,67	95 358,9	$2p\,2p\,D$ — $2p\,3d\,F$	
0	864,08	115 729,9	$2P$ — $2p\,3p\,D$	
2	693,94	144 105	$2S$ — $3P$	

* Identifiziert von Bowen und Millikan.

Tabelle 4. Singulletterme in B II.

	ν	n^*		ν	n^*
$2S$	202 646,0	1,4717	$2p\,2p\,S$	74 984,0	1,8862
$3S$	[66 700]		$2p\,2p\,D$	100 283,9	1,7182
$4S$	34 711,8	3,5559	$2p\,3s\,P$	14 990,2	2,6315
$2P$	129 249,3	1,8428	$2p\,3p\,D$	13 519,4	2,6626
$3P$	58 544,0	2,7381	$2p\,3d\,F$	4 925,0	2,8692
$3D$	47 959,1	3,0252			
$4D$	27 100,0	4,0245			
$4F$	27 724,5	3,9789			

Die Serien des Singulettsystems sind zu einer Grenzbestimmung wenig geeignet, weshalb die Absolutwerte der Terme nur auf etwa 200 cm^{-1} genau sind.

Die Zwischenkombination $2\,{}^1S_0 - 2\,{}^3P_1$ ergibt sich hiernach zu 37091 $\pm$ 300 cm^{-1} oder 2697 $\pm$ 22 Å. Es geht aus den Spektrogrammen hervor, daß diese Linie, wenn sie überhaupt erscheint, sehr schwach sein muß, was auch mit den Befunden in Be I und C III übereinstimmt.

Irreguläre Dubletts. Die Tabelle 5 ist eine Auswahl irregulärer Dubletts in den berylliumähnlichen Spektren einschließlich N IV und O V, welche letztgenannten Spektren noch nicht zur vollständigen Veröffentlichung fertig sind. Die verschobenen Terme sind mit den normalen Termen derart kombiniert, daß die Frequenz des Elektronensprungs $2s - 2p$ zum Vor-

schein kommt. Die Zusammenstellung dient hauptsächlich als Beweis der Identifizierungen in B II, gibt aber auch die Möglichkeit, das Spektrum Be I zu kontrollieren.

Tabelle 5.

	Be I	B II	C III	N IV	O V
$2\,^1S - 2\,^1P$	42 565	73 397	102 351	130 694	158 798
Differenz	30 832	28 954	28 343	28 104	
$2\,^1P - 2p\,2p\,^1D$	[13 867]	28 965	43 524	58 190	72 924
Differenz	[15 098]	14 559	14 666	14 734	
$2\,^1P - 2p\,2p\,^1S$	[28 934]	54 265	80 169	104 676	129 112
Differenz	[25 331]	25 904	24 507	24 436	
$3\,^3S_1 - 2p\,3s\,^3P_2$	33 479	51 903	70 104	88 267	106 447
Differenz	18 424	18 201	18 163	18 180	
$3\,^3P_2 - 2p\,3p\,^3P_2$	33 110	—	70 019	88 381	106 843
Differenz	—	—	18 362	18 462	
$3\,^3D_3 - 2p\,3d\,^3D_3$	32 136	49 836	67 678	85 634	103 570
Differenz	17 600	17 842	17 956	17 936	
$3\,^3S_1 - 3\,^3P_2$	[6 710]	14 226	21 511	28 738	35 958
Differenz	[7 516]	7 285	7 227	7 220	
$3\,^1P - 3\,^1D$	4 241	10 585	17 552	24 637	31 791
Differenz	6 344	6 967	7 085	7 154	

Bemerkungen zu Be I. Nach vorbereitenden Arbeiten von Back[1]) u. a. wurde das normale Triplettsystem des Be I von Bowen und Millikan[2]) festgelegt und dann die normalen Singulettserien zuerst von Paton und Rassweiler[3]) und später von Paschen und Kruger[4]) unabhängig entdeckt. Paschen und Kruger konnten bei ihrer kürzlich publizierten sehr ausführlichen Messung und Analyse des Berylliumspektrums auch sechs Kombinationen mit den drei verschobenen Triplettermen $2p\,3s\,^3P$, $2p\,3p\,^3P$ und $2p\,3d\,^3D$ angeben. Dieselben Linien waren auch vom Verfasser im Vakuumfunkenspektrum entdeckt, obgleich die Feinstruktur nicht ganz aufgelöst war, und die drei Linien $\lambda\lambda$ 3019, 3110 und 2898 wurden unabhängig in derselben Weise wie von Paschen und Kruger identifiziert.

Die Beispiele der Tabelle 5 zeigen, wie die Terme des Be I sich im allgemeinen sehr gut an die homologe Reihe anschließen. Um so mehr

[1]) E. Back, Ann. d. Phys. **70**, 333, 1923.
[2]) I. S. Bowen u. R. A. Millikan, Phys. Rev. **28**, 256, 1926.
[3]) R. F. Paton u. G. M. Rassweiler, ebenda **33**, 16, 1929.
[4]) F. Paschen u. P. G. Kruger, Ann. d. Phys. **8**, 1005, 1931.

fällt dann die große Abweichung bei $3\,^3S - 3\,^3P$ auf, wenn wir nach Paschen und Kruger den Wert 4759 annehmen. Dieselbe Abweichung, etwa 2000 cm^{-1}, zeigt auch $2p\,3p\,^3P$, wenn er mit anderen Termen als $3\,^3P$ kombiniert wird, wogegen die Kombination $3\,^3P - 2p\,3p\,^3P$ gut in die Tabelle paßt. Eine wahrscheinliche Extrapolation von $3\,^3S - 3\,^3P$ kommt der Wellenzahl 6709,5 einer von Volck[1]) gemessenen infraroten Linie λ 14904,3 sehr nahe. Sie würde folgende Termwerte geben: $3\,^3P = 16400{,}7$ und $2p\,3p\,^3P_2 = -16709{,}5$. Wenn diese Identifizierung auch nicht zuträfe, dürfte der richtige Wert weniger als 300 cm^{-1} davon entfernt liegen. Man müßte danach die Deutungen von $3\,^3P - 5\,S$ und $3\,^3P - 6\,S$ ablehnen[2]). Auch gibt $3\,^3S - 4\,^3P$ einen unwahrscheinlich großen $4\,^3P$-Term. Eine noch viel größere Diskontinuität zeigen die verschobenen Singuletterme $2\,^1S$ und $2\,^1D$ nach den Identifizierungen von Paschen und Kruger: $2\,^1P - 2p\,2p\,^1S = \nu\,36511{,}0$ und $2\,^1P - 2p\,2p\,^1D = \nu\,28933{,}6$. Es wird dagegen nach Tabelle 5 ein guter Anschluß mit den Annahmen $2\,^1P - 2p\,2p\,^1S = \nu\,28933{,}6$ und $2\,^1P - 2p\,2p\,^1D = \nu\,13867{,}2$ erreicht, welche die Termwerte $2p\,2p\,^1S = 3695{,}4$ und $2p\,2p\,^1D = 18761{,}8$ geben würden. Die jetzt übrigbleibende Linie λ 2738 könnte z. B. als $2p\,2p\,^1D - 2p\,3d\,^1F$ erklärt werden. Die obigen Anmerkungen betreffen nur solche Terme, die schon von Paschen und Kruger als unsicher bezeichnet sind. Auch die vorliegenden Angaben sind nur durch das Gesetz der irregulären Dubletts gestützt, aber nicht bewiesen worden. Es sind vollständigere Messungen nötig, um eine Entscheidung zu erhalten.

Upsala, Physikalisches Institut der Universität, Oktober 1931.

---

[1]) Th. Volck, Dissertation Tübingen 1924.

[2]) Es sind die betreffenden Linien bei Paschen und Krüger (l. c.) offenbar infolge eines Druckfehlers mit $3\,^3P - 4\,^3S$ und $3\,^3P - 5\,^3S$ bezeichnet.

Eine Apparatur nach dem Desorptionsverfahren für Messungen bis zu 2° abs.[1]).

Von **Kurt Mendelssohn** in Breslau.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Oktober 1931.)

Das Desorptionsverfahren wird apparativ durchgebildet, Einrichtung und Handhabung des Apparats, mit dem Temperaturen bis zu 1,6° abs. erreicht wurden, werden ausführlich beschrieben.

Simon[2]) gab kürzlich ein Verfahren zur Erreichung sehr tiefer Temperaturen an, das sich durch große Einfachheit und Billigkeit auszeichnet. Mit Hilfe von Adsorptionskohle als Zwischensubstanz gelang es ihm, von der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs ausgehend, den kritischen Punkt des Heliums beträchtlich zu unterschreiten. Das Prinzip der Anordnung bestand im folgenden: Man läßt Helium an ein auf Wasserstofftemperatur befindliches Adsorptionsmittel sorbieren und führt die auftretende Adsorptionswärme ans Bad ab. Dann isoliert man thermisch das Adsorbens vom umgebenden Wasserstoff und entzieht ihm mit einer kräftigen Pumpe wieder das Gas. Die dabei auftretende negative Wärmetönung wird zur Abkühlung des Apparates benutzt.

Auf diese Vorversuche aufbauend, wurde das Desorptionsverfahren weiter entwickelt. Es lag uns daran, eine Anordnung zu schaffen, die bei genügender Betriebssicherheit und geringen Anschaffungs- und Betriebskosten ein sicheres Arbeiten bei Heliumtemperaturen gestattete.

Es wird nun im folgenden eine nach diesem von Simon angegebenen Prinzip arbeitende Apparatur beschrieben, die sich sehr bewährt hat und mit welcher kalorimetrische Messungen bis zu 2° abs. herab ausgeführt wurden, auf die an anderer Stelle eingegangen wird. Eine kurze vorläufige Veröffentlichung der Resultate erfolgte bereits vor zwei Jahren[3]).

a) Gesichtspunkte zur Konstruktion.

Simon hatte bei seinem ersten Versuch[4]) Kohle, die außerhalb des Apparates entgast und dann unter Vakuum eingefüllt wurde, als Ad-

[1]) Teil einer Berliner Dissertation.

[2]) F. Simon, ZS. f. d. ges. Kälte-Ind. **34**, 12, 1927; Phys. ZS. **27**, 790, 1926.

[3]) F. Simon, Die Naturwissensch. **18**, 34, 1930, Nr. 2. Ferner wurde über das Verfahren sowie über die damit erzielten Resultate von Herrn Prof. Simon in der Sitzung der Physikalischen Gesellschaft zu Berlin am 22. November 1929 vorgetragen.

[4]) F. Simon, ZS. f. d. ges. Kälte-Ind. **34**, 12, 1927.

sorptionsmittel benutzt. Diese Methode hätte bei größeren Apparaten jedoch zu erheblichen Unbequemlichkeiten geführt. Andererseits schien es zunächst nicht ratsam, die Anordnung so zu konstruieren, daß die Entgasung im Apparat selbst vorgenommen werden konnte, da das Ausglühen Temperaturen verlangte, die eine Zinnlötung unmöglich machten. Wir versuchten diese Schwierigkeit durch Wahl eines geeigneteren Adsorbens zu umgehen.

Adsorptionsmittel. Unter der großen Zahl der von Simon und seinen Mitarbeitern untersuchten Adsorptionsmittel[1]) hatte sich der *Chabasit* durch besonders günstige Bedingungen ausgezeichnet. Bei großer Adsorptionswärme hatte er der Kohle gegenüber den Vorzug, nach geeigneter Vorbehandlung schon beim Abpumpen bei Zimmertemperatur fast völlig gasfrei zu werden. Den Chabasit, ein wasserhaltiges Calcium-Aluminiumsilikat, erhielten wir als kleine Kriställchen, die in etwa faustgroße Gesteinsbrocken eingesprengt waren, aus Rübendörfel in Böhmen. Von diesen Stücken wurden die einzelnen Kristallite, die eine durchschnittliche Kantenlänge von etwa 3 bis 5 mm hatten, vorsichtig abgelöst. Auf eine Temperatur von 240° C gebracht, gaben sie beim Abpumpen kein Wasser mehr ab. Beim Einfüllen in den Adsorptionsraum mußte lediglich vermieden werden, daß der Chabasit wieder Wasser aufnahm, da ja die adsorbierte Luft noch im Apparat selbst durch Abpumpen entfernt werden konnte.

Die mit Chabasit angestellten Versuche verliefen zunächst völlig befriedigend, doch zeigte es sich nach einer Anzahl von Experimenten, daß die Kristallite durch die häufige Ad- und Desorption zerstört wurden. Das ursprünglich grobkörnige Material verwandelte sich mit der Zeit in ein feines Pulver, welches die Abpumpgeschwindigkeit sehr herabsetzte und in Hähne und Ventile eindrang, wo es zu Undichtigkeiten Veranlassung gab.

Aus diesen Gründen haben wir bei späteren Versuchen der *Kohle* wieder den Vorzug gegeben. Wir fanden nämlich, daß es, wenn man die Hauptmenge der adsorbierten Substanz zuerst außerhalb der Apparatur entfernt, möglich ist, den Rest bei wenig erhöhter Temperatur im Apparat selbst abzupumpen. Verwandt wurde die Aktivkohle „G 1000" der I. G. Farbenindustrie mit einem Schüttgewicht von 0,5 g pro cm^3. Der Kohle wurde zunächst in einem Hartglasgefäß mit anschließendem Ausfrierrohr an der Hochvakuumpumpe etwa 10 Stunden lang bei etwa 360° C Wasserdampf entzogen. Dabei erwies sich ein elektrisch beheiztes Natron-

[1]) F. Simon, ZS. f. phys. Chem. **132**, 456, 1928.

Kalisalpeterbad als vorteilhaft. Dann wurde sie möglichst rasch (um eine Wasseraufnahme zu vermeiden) unter trockener Luft in die Adsorptionskammer eingefüllt. Um die Kohle im Apparat selbst gasfrei machen zu können, mußten, da wir eine Entgasungstemperatur von etwa 300° C erzielen wollten, die Nähte der Kammer samt Zuleitungen hart verlötet werden. Die Entgasung geschah unter Erwärmung durch einen elektrischen Ofen. Der Ofen bestand aus einem mit einer Heizwicklung versehenen Kupferrohr, das über den zylindrischen Adsorptionsraum geschoben werden konnte. Die Entgasung innerhalb des Apparates erwies sich als durchaus genügend. Es war nicht einmal nötig, die Kohle auf mehr als 180° C zu erwärmen, um sie für unsere Zwecke genügend gasfrei zu machen.

Nachdem wir die Kohle bis zur Entladungsfreiheit abgepumpt hatten, wurde sie unter einer Heliumatmosphäre von geringem Überdruck aufbewahrt. Die Kohle, die im Herbst 1928 eingefüllt worden war, brauchte nicht erneuert zu werden und befindet sich beim Abschluß der Versuche noch in bestem Zustande.

Wahl des Konstruktionsmaterials. Die Kleinheit aller latenten Wärmen bei Heliumtemperaturen verlangte, daß auf Herabsetzung der Wärmeleitung durch die Zuführungen größtes Gewicht gelegt werden mußte. Deshalb wurden alle Zuleitungen aus dünnwandigem, schlechtleitendem Material (Neusilber oder Contrazit) und möglichst lang gewählt. Wegen der sich daraus ergebenden großen Länge des Apparates mußten für uns von der Firma Hanff & Buest durch Zusammenschmelzen zweier Zylinder Dewargefäße von 70 cm lichter Tiefe hergestellt werden.

Wir arbeiteten mit Drucken bis zu 7 Atm., um größere Gasmengen adsorbieren zu können. Dafür war es notwendig, alle druckführenden Teile in Metall auszuführen, ferner mußten die früher verwendeten Glashähne durch vakuum- und druckdichte Metallhähne und Ventile ersetzt werden, auf deren Konstruktion später eingegangen werden wird. Das bei der Desorption abgesaugte Helium sollte seines hohen Preises[1]) wegen aufgefangen und, um für einen zweiten Versuch bereit zu sein, sogleich komprimiert und gereinigt werden.

Die mit der dritten Potenz der Temperatur abfallenden Wärmekapazitäten, sowie die Möglichkeit, gerade bei tiefen Temperaturen noch große Mengen Gas zu adsorbieren, ließen es als wünschenswert erscheinen, die Ausgangstemperatur der Desorption möglichst herabzusetzen. Deshalb wurde der von Simon und Lange schon angegebene Kunstgriff[2]), eine

[1]) Siehe auch S. 498 u. 500.

[2]) F. Simon u. F. Lange, ZS. f. Phys. **15**, 312, 1923.

kleine im Apparat selbst befindliche Menge kondensierten Wasserstoffs sehr kräftig abzupumpen, weiter vervollkommnet.

Vor allem sollte die große Kälteleistung des Apparates jedoch dazu benutzt werden, unterhalb des kritischen Punktes Helium zu kondensieren und durch Dampfdruckerniedrigung des Kondensats tiefste Temperaturen zu erreichen.

Schließlich erschien es uns ratsam, die ganze Anlage in apparativ möglichst vollkommener Form durchzubilden, d. h. großen Wert auf Anzeigeinstrumente und Sicherheitseinrichtungen zu legen, um in jedem Augenblick vom Funktionieren der einzelnen Teile unterrichtet zu sein.

Da Herr Prof. Simon nach seinen ersten Veröffentlichungen über das neue Kälteverfahren eine große Anzahl von Anfragen über die genaue Konstruktion und Handhabung der Apparatur erhielt, wollen wir die Beschreibung derselben sowie die Notizen über den Gang der Versuche ausführlich gestalten. Es ist unser Bestreben gewesen, die Versuchsanordnung so zu beschreiben, daß es möglich ist, einen gleichen Apparat ohne sonderliche Schwierigkeiten nach unserer Darstellung herzustellen.

b) Beschreibung des Apparates.

Im folgenden wird der auf tiefer Temperatur befindliche Teil des Apparates näher beschrieben, und zwar in dieser Reihenfolge (s. Fig. 1):

1. die Desorptionskälteanlage,
2. die Meßanordnung,
3. die Vorrichtung zur Heliumkondensation.

Die Kälteanlage. Das die Kohle enthaltende Adsorptionsgefäß A hatte etwa 200 cm³ Inhalt und bestand aus Kupfer von 0,6 mm Wandstärke. Es war mit etwa 100 g Kohle gefüllt und enthielt außerdem noch zum Zwecke besseren Wärmeausgleichs Kupferspäne. In seiner Mitte befand sich, an einer Neusilberkapillare N hängend, das Thermometergefäß T_I des Gasthermometers I. Es war dies ein zylindrisches Kupfergefäß von 3 cm³ Inhalt, das vor dem Einbau ebenso wie die Kapillare sehr sorgfältig gereinigt worden war. Der im Adsorptionsraum herrschende Druck wurde an dem Präzisionsvakuummanometer E_I abgelesen.

Die Adsorptionskammer A war ringförmig von dem Gefäß R umgeben, welches zur Aufnahme kondensierten Wasserstoffs diente und etwa 45 cm³ Inhalt hatte. Das zur Adsorption dienende Helium wurde durch das 2 mm weite Neusilberrohr r_1 zugeführt und konnte durch das Rohr r_2, welches 10 mm lichte Weite und 0,1 mm Wandstärke hatte, abgepumpt werden. Es war oberhalb des Apparates durch den zur Pumpe führenden

Metallhahn H_1 (Eisen gegen Messingkonus eingeschliffen) verschlossen, der durch starke Stahlfedern gegen den in A herrschenden Überdruck gesichert war. Ein gleiches Rohr, welches der besseren Übersichtlichkeit halber nicht gezeichnet ist, führte zum Kondensationsring R. Alle Nähte der Kälteanlage waren hart gelötet und gestatteten somit ein Ausheizen der Kohle im Apparat selbst.

Die Meßanordnung. Die Meßanordnung, ein Nernstsches Vakuumkalorimeter, befand sich im evakuierten Raum V, der durch den an A gelöteten 6 cm weiten und 9 cm langen Kupferbecher B gebildet wurde. Sie bestand aus dem Kalorimeter K, in dessen Innerm sich das etwa 3 cm³ große Meßgefäß T_2 des Gasthermometers II befand, welches durch die Neusilberkapillare M mit der Meßapparatur verbunden war. Evakuiert wurde V durch das Rohr r_3, das als starkwandiges Kupferrohr (um dem hohen äußeren Heliumdruck standhalten zu können) durch den Adsorptionsraum hindurchgeführt war und oberhalb desselben als dünnwandiges Neusilberrohr weiterlief.

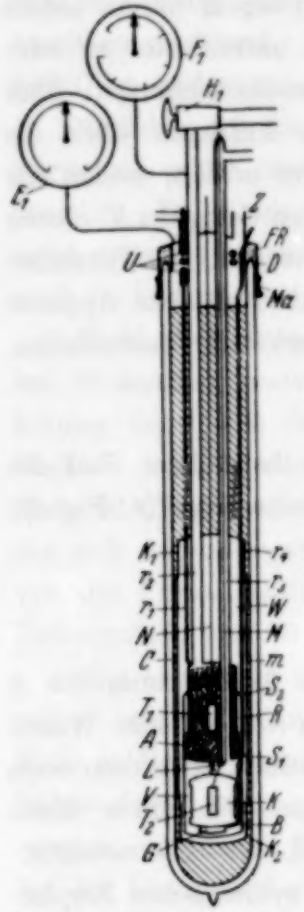


Fig. 1. Apparatur für das Desorptionsverfahren.

r_3 enthielt auch die von außen kommende Kapillare M sowie die Zuleitungsdrähte zur Kalorimeterheizung. Um zu bewirken, daß die Kapillare M, bevor sie in das Kalorimeter eintrat, die Temperatur der Kälteanlage annahm, war sie mit Zinn an eine am Ende des Rohres r_3 befindliche Kupfernase L angelötet. Auch alle anderen Lötverbindungen innerhalb des Kalorimeters waren mit Zinn ausgeführt, während die Naht zwischen A und dem Becher B mit Woodschem Metall gelötet war. Man konnte also zunächst durch vorsichtiges Erwärmen den Becher B entfernen, ohne eine Lötung des Kalorimeters zu verletzen. In gleicher Weise war es möglich, Änderungen am Kalorimeter vorzunehmen, ohne Undichtigkeiten an den hartgelöteten Nähten der Kälteanlage hervorzurufen.

Die Einrichtung zur Heliumkondensation. Zur Aufnahme des kondensierten Heliums diente ein unten an das Kalorimeter angelötetes Kupfergefäß G von 2,5 cm³ Inhalt, in welches ein 3 mm weites dünnwandiges Neusilberrohr r_4 mündete. Das Rohr r_4 war in Spiralwindungen (in Fig. 1

gerade gezeichnet), um eine größere Rohrlänge und damit eine geringere Wärmeleitung zu erzielen, durch den Raum V geführt, den es bei S_1 durch einen Einschnitt im Becher B verließ. Zwischen S_1 und S_2 wird r_4 durch ein ebenfalls 3 mm weites, auf die Kälteanlage mit Zinn aufgelötetes Kupferrohr gebildet und oberhalb von S_2 wieder als Neusilberrohr weitergeführt. Diese Maßnahme hat folgenden Zweck: Das zur Kondensation bestimmte Helium strömt von oben durch das Neusilberrohr zu. Zwischen S_2 und S_1 nimmt es in dem gut wärmeleitenden Kupferrohr die Temperatur des Desorptionsraumes an, um sich, falls die kritische Temperatur unterschritten ist, zu kondensieren. Dann tropft es durch das spiralige Neusilberrohr (welches ja schlecht leitend sein muß, um möglichst Wärmeaustausch zwischen dem Kalorimeter und dem Desorptionsraum zu verhindern) in das Gefäß G.

Die ganze soeben beschriebene Anordnung, Kälteanlage und Kalorimeter samt Heliumkondensation, mußte natürlich thermisch von dem umgebenden Bade isoliert werden können. Dazu diente die äußere Vakuumhülle W, die von dem Gefäß C umschlossen wurde. C bestand aus einer Kupferkappe K_1, in welche die Zuführungsrohre zum Apparat mit Zinn eingelötet waren, und einem unten ebenfalls durch eine Kappe K_2 verschlossenen 28 cm langen und 6,8 cm weiten Messingrohr m. Die Entfernung zwischen K_1 und dem oberen Rand der Kälteanlage betrug 19 cm.

Alle Verbindungen zwischen K_1 und dem Apparat bestanden aus dünnwandigem Neusilber. Das Rohr r_1 und die Kapillare N waren außerdem spiralig gewunden (in Fig. 1 gerade gezeichnet). Alle diese Vorsichtsmaßregeln, die die gute thermische Isolierung des Apparates von dem auf Badtemperatur befindlichen Mantel C gewährleisteten, hatten sich nach den Vorversuchen als notwendig erwiesen. Auch der Vakuummantel W konnte wie V durch ein 10 mm weites und 0,1 mm starkes Neusilberrohr, welches jedoch der größeren Klarheit wegen in Fig. 1 nicht angegeben ist, ausgepumpt werden.

Um das Kältebad, in dem sich die ganze Anordnung befand, abpumpen zu können, waren alle Zuleitungen zum Apparat vakuumdicht durch eine 10 cm weite Messingkappe D geführt worden. Die Kappe enthielt außer den Durchführungen der Leitungen r_2, r_3, r_4 und der beiden nicht eingezeichneten zu R und W führenden Rohre eine Gegenstromspirale U, durch deren unten offenes äußeres Rohr das Bad abgepumpt wurde, während r_1 das innere Rohr bildete. Diese Anordnung bezweckte, daß das aus einem Vorkühler mit flüssiger Luft kommende, zur Adsorption

bestimmte Helium beim Passieren von U durch das ihm entgegenströmende abgepumpte kalte Wasserstoffgas weiter vorgekühlt wurde. Um sicher zu sein, daß das einströmende Helium unter allen Umständen vor seinem Eintritt in die Adsorptionskammer die Temperatur des Bades annahm, war es dicht oberhalb von K_1 in vielen Windungen als Kupferspirale geführt worden. Außer den oben erwähnten Leitungen waren an der Kappe D noch ein 1,5 cm weiter und 3 cm langer Messingstutzen Z angebracht, durch welchen frischer Badwasserstoff eingefüllt werden konnte, und der beim Abpumpen des Bades durch einen Gummistopfen verschlossen wurde. Schließlich diente noch zum Ablesen des über dem Bad herrschenden Dampfdruckes ein Vakuummeter E_1.

Die Entfernung zwischen den Kappen K_1 und D betrug 32 cm, die Gesamtlänge des Apparates von D bis zum Boden des Gefäßes C 70 cm. Das den Apparat umschließende Dewargefäß 1, welches das Wasserstoffbad enthielt, hatte eine Innentiefe von 70 cm und 8 cm lichte Weite. Sein oberer Rand wurde von der mit einem Filzring FR ausgelegten Kappe D umschlossen. Die Dichtung zwischen Dewargefäß und Kappe besorgte die Gummimanschette Ma.

Dieses Dewargefäß wurde von einem zweiten größeren von 75 cm Innentiefe und 11,5 cm lichter Weite umschlossen, welches flüssigen Stickstoff enthielt.

Bevor wir zu der Beschreibung des Heliumkreislaufes, der Thermometer und der Ventile übergehen, wollen wir an Hand der soeben gegebenen Apparaturbeschreibung das Schema eines Versuches angeben.

c) Beschreibung eines Versuches.

Der Versuch verlief schematisch skizziert folgendermaßen: Zuerst wurde in einzelnen Schritten unter ständigem Adsorbieren die Ausgangstemperatur erniedrigt, dann schloß sich die Phase der kälteerzeugenden Desorption an, die von der Heliumkondensation gefolgt war. Nach dem Abpumpen des kondensierten Heliums begann die Messung.

Am Beginn wurde in die Räume V und W Helium unter geringem Druck (1 bis 2 cm) zum Wärmeausgleich gefüllt. Bevor nun der Apparat auf die Temperatur des flüssigen Wasserstoffs gebracht wurde, wurde er erst mit abgepumptem flüssigen Stickstoff vorgekühlt. Nachdem der ganze Apparat die Temperatur des abgepumpten Stickstoffs angenommen hatte, was am Gasthermometer I abgelesen wurde, entfernte man die Vorkühlung und setzte flüssigen Wasserstoff unter. Wegen der in diesem Temperaturgebiet noch recht hohen Wärmekapazität des Apparates ver-

dampfte zunächst eine erhebliche Menge Wasserstoff, die durch sofortiges Nachfüllen ersetzt werden mußte. War nach etwa 30 bis 40 Minuten eine Temperatur von ungefähr 20° abs. erreicht, so wurde Wasserstoff unter Überdruck in den Ring R kondensiert. Der zur Kondensation kommende Wasserstoff befand sich unter 5 bis 6 Atm. Druck in einem 12,5 Liter großen Vorratsballon und war vorher durch langsames Überleiten über Adsorptionskohle bei der Temperatur der flüssigen Luft sorgfältig gereinigt worden. Kondensiert wurden etwa 20 Liter Gas. Die kondensierte Menge wurde durch Druckabnahme im Vorratsballon bestimmt.

Zur gleichen Zeit mit der Kondensation wurde die Heliumadsorption begonnen. Das verwendete Helium kam aus Vorratsballons, passierte einen Vorkühler mit flüssiger Luft und trat durch das Rohr r_1 in den Apparat ein. Die auftretende Adsorptionswärme machte sich sofort durch Temperaturerhöhung am Gasthermometer I bemerkbar und wurde durch den Gasraum W an das Bad abgeführt. Nach einiger Zeit fiel dann die Temperatur im Adsorptionsraum wieder auf 20°. Im Laufe von $1^1/_2$ bis 2 Stunden wurden in dieser Weise etwa 30 Liter Helium von Normalbedingungen adsorbiert. Der durch die Adsorptionswärme verdampfte Wasserstoff im Bade wurde nun ersetzt, und dann wurde unter ständigem Adsorbieren das Bad abgepumpt. Die durch das Abpumpen erniedrigte Temperatur des Bades hatte ein starkes Fallen des Adsorptionsdruckes und somit eine höhere Aufnahmefähigkeit der Kälteanlage zur Folge. Ungefähr 2 bis 3 Stunden lang wurde unter fortwährendem Abpumpen weiteradsorbiert. Die Temperatur des Bades, die dampfdruckthermometrisch durch das auf der Kappe sitzende Vakuummeter F_1 abgelesen werden konnte, fiel dabei allmählich auf 14° abs., um schließlich bei kräftigem Abpumpen mit zwei bis drei Ölpumpen den Tripelpunkt etwas zu unterschreiten. In der Phase des Badabpumpens waren wiederum etwa 30 Liter Helium adsorbiert worden, und der Adsorptionsdruck war auf 4 bis 5 Atm. gestiegen.

Um noch weitere Mengen zu adsorbieren, mußte, da wir den Adsorptionsdruck nicht wesentlich erhöhen wollten, die Temperatur der Kammer A erniedrigt werden. Dies wurde erreicht, indem der Apparat vom Bade thermisch isoliert wurde, und man die kleine Menge kondensierten Wasserstoffs, die im Ring R enthalten war, sehr kräftig abpumpte. Zur Isolierung wurde das im äußeren Vakuummantel W vorhandene Helium ausgepumpt und der Ring R an die Pumpe gelegt. Bei stetem Weiteradsorbieren konnte so die Temperatur des Apparates bis auf etwa 10° abs. erniedrigt werden. Der Adsorptionsdruck wurde

hierbei auf etwa 5 bis 6 Atm. gehalten. So wurden in 2 bis 3 Stunden wiederum 20 bis 30 Liter Helium adsorbiert. Die gesamte adsorbierte Gasmenge betrug also 80 bis 90 Liter von Normalbedingungen, der Adsorptionsdruck bei 10° abs. etwa 5 Atm. Nachdem der Apparat zum Abpumpen des Ringes vom Bade isoliert worden war, brauchte dessen Temperatur nicht mehr dauernd so niedrig wie möglich gehalten zu werden. Vielmehr konnten jetzt für eine kurze Zeit die Pumpen abgestellt werden, um den durch das Abpumpen und Adsorbieren stark verdampften Badwasserstoff zu ersetzen. Nach Schluß des letzten Nachfüllens wurde das Bad wieder abgepumpt und möglichst während der ganzen Zeit des Versuches auf Tripelpunktstemperatur gehalten.

War die Adsorption beendet und die Heliumzufuhr abgestellt, so wurde mit dem kälteerzeugenden Desorptionsprozeß begonnen. Zunächst wurde der Adsorptionsdruck über die Zustromleitung r_1 in leerstehende Heliumvorratsballons entlastet. Wenn Druckausgleich eingetreten war, wurde die Zustromleitung geschlossen und der zur Hochvakuumpumpe führende Hahn H_1 geöffnet. Schon während des Entlastens fiel die Temperatur auf 8 bis 7,5° abs., um beim Pumpen schnell 5° zu unterschreiten. Die Temperatur fiel schließlich auf 3,8 bis 3,9° abs. Die Zeit, die vom Beginn der Entlastung bis zum Erreichen der tiefsten Temperatur verging, betrug $^1/_2$ bis 2 Stunden. Sie war im wesentlichen davon abhängig, ob die Kohle vor dem Versuch frisch ausgeheizt worden war, oder eine Anzahl von Versuchen ohne neue Reinigung durchgemacht hatte.

Sollte bei Temperaturen unter 4° abs. gemessen werden, so wurde die Desorption nicht ungestört bis zur Temperatur von 3,8° geführt, sondern es wurde nach Unterschreiten der kritischen Temperatur begonnen, Helium in das Gefäß G zu kondensieren. Zu diesem Zweck wurde die zum Kondensationsgefäß führende Leitung r_4 an einen Ballon gelegt, der Helium von mehr als dem kritischen Punkt enthielt. Die kondensierte Menge wurde durch die Druckabnahme im Ballon, dessen Volumen bekannt war, gemessen. Schon beim Einlassen einer geringen Menge Helium in das Kondensationsgefäß stieg die Temperatur der Kälteanlage beträchtlich, die Desorption nahm zu und nach 10 bis 20 Minuten (die Zeit war von der jeweils kondensierten Menge Helium abhängig) begann die Temperatur wieder zu fallen. Bei 4,7 bis 4,8° abs. wurde wieder kondensiert, und so fort, bis etwa 2 cm³ Flüssigkeit vorhanden waren. Dann wurde ohne weitere Kondensation die Temperatur durch Desorption erniedrigt. Die nun erreichte tiefste Temperatur von 4,3 bis 4,5° abs. blieb hinter der beim Desorbieren ohne Kondensation naturgemäß zurück. Der Desorptionsakt

mit Kondensation pflegte 2 bis 3 Stunden zu dauern. War die tiefste Temperatur der Kälteanlage erreicht, so wurde durch Evakuieren des inneren Mantels V das Kalorimeter K und das das kondensierte Helium enthaltende Gefäß G thermisch von der Kältemaschine isoliert. Dann wurde mit einer kräftig an r_4 saugenden Ölpumpe das Helium im Gefäß G abgepumpt. Die Temperatur des Kalorimeters, die am Thermometer II abgelesen wurde, fiel schon in wenigen Sekunden unter 2° abs., von wo ab wegen der starken Unidealität des Heliums eine sichere Temperaturbestimmung an unserem Gasthermometer nicht mehr möglich war. Zur Temperaturmessung diente nun die in Leiden bestimmte Abhängigkeit des Heliumdampfdruckes von der Temperatur[1]). Der Dampfdruck wurde mit einem an r_4 angeschlossenen Quecksilbermanometer bestimmt, während die Pumpe abgeschaltet war. In $^1/_2$ bis 1 Minute (je nach der Kapazität des Kalorimeters) fiel der Dampfdruck auf 9 mm, was einer Temperatur von etwa 1,6° abs. entspricht, um hier konstant zu bleiben. Diese Temperatur konnte bei den einzelnen Versuchen $^1/_2$ bis $1^1/_2$ Stunden lang gehalten werden. Sobald das gesamte in G vorhandene Helium verdampft war, begann infolge des Wärmezustromes aus der Umgebung die Temperatur des Kalorimeters zu steigen.

Wenn bei Verwendung für kalorimetrische Messungen bei 2° der Arbeitsbereich des Gasthermometers II erreicht war, wurde Minute für Minute an diesem die Temperatur abgelesen. Lagen 6 oder 7 Minuten konstanten Temperaturganges vor, so wurde zum ersten Male geheizt. Die Größe der Meßpunkte wurde so gewählt, daß die Temperatur des Kalorimeters jedesmal um etwa 1° erhöht wurde. Nach dem Meßpunkt wurde wieder Konstanz des Ganges abgewartet, dann wieder geheizt usw. So wurde das Kalorimeter über die Temperatur der Kältemaschine hinaus durch das Aufnehmen von Meßpunkten so weit erwärmt, wie man die Meßreihe aufzunehmen wünschte (in unserem Falle bis auf 10 bis 15° abs.). Die Kälteanlage, an welcher während der ganzen Zeit gepumpt wurde, hatte ihre Temperatur meist nur unwesentlich (+ 0,1°) geändert. Nun wurde, um eine neue Messung beginnen zu können, ein geringes Quantum Helium in den Raum V geleitet, um das Kalorimeter wieder auf die Temperatur der Kälteanlage zu bringen. Auch hierbei erhöhte sich die Temperatur derselben nur um 0,2 bis 0,3°, da ihre Kapazität im Verhältnis zu der des Kalorimeters außerordentlich groß war. Es konnte jetzt mit

[1]) W. H. Keesom, Sophus Weber u. G. Schmidt, Proc. Amsterdam **32**, 1314, 1929.

einer neuen Heliumkondensation begonnen werden, welche in der gleichen Weise wie vorher ausgeführt wurde. Nur war es nicht mehr möglich, dieselbe Menge wie beim ersten Mal zu kondensieren, doch erhielt man in den meisten Fällen genügend flüssiges Helium, um beim Abpumpen den stationären Zustand von 9 mm Dampfdruck zu erreichen. Die nun folgende Meßreihe unterschied sich in nichts von der ersten. Bei einigen Versuchen war es sogar möglich, noch ein drittes Mal genügend Helium zu kondensieren, um eine Meßreihe bei 2° beginnen zu können. Die Kälteanlage hatte sich inzwischen auf 5 bis 5,5° erwärmt und dank ihrer großen Wärmekapazität war es nun möglich, noch eine Anzahl von dieser Temperatur ausgehender Meßreihen aufzunehmen. Den Versuchen wurde fast immer erst durch das Verdampfen des Badwasserstoffs ein Ende gesetzt.

Der hier beschriebene Versuch stellt das Schema eines Experimentes dar, das sich nach vielen Vorversuchen und Variationen als günstigstes erwiesen hatte. Versuchsdauer und Technik der Adsorption wurden in weiten Grenzen variiert. Die adsorbierten Mengen schwankten normalerweise zwischen 60 und 90 Liter Helium von Normalbedingungen, doch wurden auch Versuche mit 40 Litern gemacht.

d) Beschreibung der Nebenapparate.

Nachdem im vorigen Abschnitt an Hand der genauen Beschreibung des Teiles der Apparatur, welcher sich auf tiefer Temperatur befand, das Schema eines Versuches skizziert wurde, soll nun eine Beschreibung der zum Experiment notwendigen Nebenapparate erfolgen. Wie schon anläßlich der Vorversuche erwähnt wurde, war es notwendig, die großen zur Adsorption verwendeten Mengen Helium wegen des hohen Preises dieses Gases möglichst vollständig und rein zurückzugewinnen. Deshalb bildeten die Heliumleitungen einen Kreislauf, bei dessen Beginn das Helium aus den Vorratsflaschen in den Apparat, von dort in einen Kompressor, anschließend in eine Reinigung und von dort wieder in die Vorratsgefäße gebracht wurde. Bei der Adsorption wurde so verfahren, daß zunächst dem Vorratsballon mit dem niedrigsten Druck so lange Gas entnommen wurde, bis zwischen Ballon und Adsorptionskammer Druckausgleich eingetreten war, dann wurde dieser Ballon abgeschaltet und aus dem mit nächsthöherem Druck adsorbiert usw. Bei den tiefsten Temperaturen standen also noch die höchsten Gasdrucke ohne vorherige Kompression zur Verfügung. Sollte mit der Desorption begonnen werden, so wurde der Adsorptionsdruck zunächst auf demselben Wege in umgekehrter Reihenfolge in die Ballons entlastet. War sodann

Druckausgleich mit dem Ballon tiefsten Druckes eingetreten, so wurde die Adsorptionskammer an eine Hochvakuumpumpe gelegt. Dies war eine Quecksilberdiffusionspumpe aus Quarz der Firma Hanff & Buest. Sie erwies sich für unsere Zwecke als außerordentlich brauchbar und genügte den an sie gestellten Ansprüchen in bezug auf Sauggeschwindigkeit und Güte des erreichten Vakuums vollständig. Diese Pumpe brachte das abgeförderte Gas auf einen Druck von 3 mm Hg. Hinter der Hochvakuumpumpe befand sich eine Falle, die verhindern sollte, daß etwa aus dem Vorvakuumstutzen der Pumpe austretendes Quecksilber in den Kompressor gelangte. Der Kompressor war eine Elmo-Kompressionspumpe der Siemens-Schuckertwerke, die das Helium von dem zur Verfügung stehenden Vordruck von 3 mm auf 5 bis 10 Atm. Überdruck brachte. Über dem Vorvakuumstutzen war ursprünglich ein Tropföler angebracht, aus dem der Kompressor geschmiert wurde. Vorversuche hatten ergeben, daß das im Handel befindliche Vakuumpumpenöl noch sehr beträchtliche Mengen Luft löst, welche sich erst nach längerem Abpumpen entfernen lassen. Da uns nun besonders daran gelegen war, das Helium möglichst rein zu erhalten, mußte ein vakuumdichter Öler eingebaut werden, der nur gut abgepumptes Öl in die Maschine eintreten ließ.

Das komprimierte Helium mußte nun vor dem Einfüllen in die Ballons gereinigt werden; kleine Undichtigkeiten in den Leitungen oder am Kompressor konnten Luftgehalt zur Folge haben. Vor allem jedoch führte das Gas eine beträchtliche Menge Öl aus dem Kompressor mit, die in einem Abscheider entfernt wurde. Das in dieser Weise gesäuberte Helium wurde nun zur Entfernung etwa vorhandener atmosphärischer Luft durch einen Reiniger geschickt, der ausgeglühte Adsorptionskohle enthielt und sich auf der Temperatur der flüssigen Luft befand. Das aus dem Reiniger austretende Helium wurde nun zum Schluß des Kreislaufes auf die Ballons verteilt, in denen es bis zum nächsten Versuch verblieb. Reichte bei der Adsorption der in den Ballons vorhandene Druck nicht aus, um bei den tiefsten Temperaturen noch genügend viel adsorbieren zu können, so wurde mit Hilfe des Kompressors aus den Ballons geringen Druckes Helium angesaugt, komprimiert, gereinigt und durch eine zweite Leitung in den Adsorptionsraum gepreßt. Durch diesen Umweg konnte man alles in den Ballons befindliche Helium zur Adsorption verwenden. Das heißt, auch bei verhältnismäßig geringem Heliumvorrat war ein Versuch möglich.

Der Kreislauf des zur Adsorption benutzten Heliums ist durch die soeben beschriebenen Apparate geschlossen.

Das zur Kondensation benutzte Helium wurde ebenfalls einem der Vorratsballons entnommen. Zum Abpumpen des Kondensats diente eine kräftige Ölpumpe. Während des Abpumpens wurde von Zeit zu Zeit der Heliumdampfdruck durch ein Quecksilbermanometer bestimmt. Auch das zur Temperaturmessung in den Gasthermometern vorgesehene Helium wurde den Ballons entnommen. Es wurde jedoch zur höheren Sicherheit noch einer weiteren Reinigung unterzogen.

Die beiden Vakuummäntelräume der Apparatur konnten durch zwei vollkommen gesonderte Pumpenaggregate, die aus Hochvakuum und Ölpumpe bestanden, evakuiert werden. Die Güte der Vakua wurde mit Entladungsrohren geprüft.

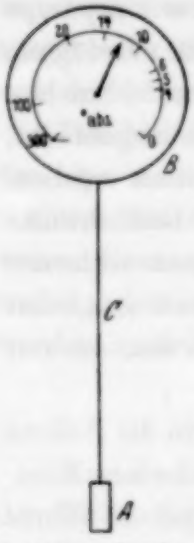


Fig. 2. Direkt anzeigendes Gasthermometer zur ungefähren Temperaturangabe.

Das Wasserstoffbad konnte durch eine weite Leitung abgepumpt werden. Zur Dampfdruckbestimmung diente das schon unter Ziffer b) erwähnte Vakuummeter E_1.

e) Die Temperaturmessung.

Die Temperaturen wurden mit Gasthermometern bestimmt. Es schien uns nicht ratsam, mit Thermoelementen oder bolometrisch zu arbeiten, da bei beiden Methoden gerade im Gebiet der tiefsten Temperaturen der Temperaturkoeffizient außerordentlich klein ist und sehr empfindliche Meßinstrumente verlangt, über welche wir nicht verfügten. Auch besteht bei elektrischen Widerstandsthermometern die Gefahr, daß bei sehr tiefen Temperaturen infolge der kleinen Wärmekapazitäten durch den Meßstrom Temperaturerhöhungen hervorgerufen werden, die die Ergebnisse verfälschen. Außerdem vermieden wir so ein sekundäres Thermometer, welches bei Anspruch auf Genauigkeit doch stets der Kontrolle durch Gas- oder Dampfdruckthermometer bedurft hätte. Schließlich besitzt das Gasthermometer gerade für das Gebiet tiefster Temperaturen den Vorteil, daß die Gasdichte im Thermometerraum im Verhältnis zu der im toten Volumen sehr groß ist. Man kann also unter Verwendung der üblichen Gasthermometer die absolute Größe des Thermometerraumes recht klein wählen.

Das Gasthermometer I, welches die Temperatur der Kältemaschine roh angab, war entsprechend einer Idee von Simon[1]) als Anzeigeinstrument ausgebildet. Es bestand (Fig. 2) aus einem etwa 3 cm³ großen kupfernen

[1]) Vorgetragen am 22. November 1929 in der Sitzung der Physikalischen Gesellschaft zu Berlin.

Thermometergefäß A, welches sich in der Kältemaschine befand und durch eine Neusilberkapillare C von etwa 0,2 mm lichter Weite mit einem Präzisionsvakuummeter B mit gut ablesbarer Skale verbunden war. Die Empfindlichkeit des Instruments, die bei höheren Temperaturen recht gering war, wurde mit fallender Temperatur immer größer, da ja die Dichte in dem durch den Manometerraum gebildeten toten Volumen stark abnahm und fast alles Gas am thermometrischen Prozeß beteiligt war. Das Instrument entsprach also gerade den Zwecken, für die wir es benötigten. Das Verhältnis von Gasthermometer- und Manometerraum (das Volumen der Kapillare konnte vernachlässigt werden) wurde durch Eichung bei Zimmertemperatur und den Siedetemperaturen von Stickstoff und Wasserstoff bestimmt. Dann wurde die Manometerskale nach Temperaturgraden geeicht. Für die gemessene Temperatur ergibt sich:

$$T = \frac{1}{\frac{a}{p} - b},$$

wobei p der abgelesene Druck und a und b zwei aus den Dimensionen des Apparats sich ergebende Konstanten waren. Mit diesem Thermometer wurde also im Gebiet der tiefsten Temperaturen, welches allein für uns von Interesse war, sehr große Empfindlichkeit erzielt.

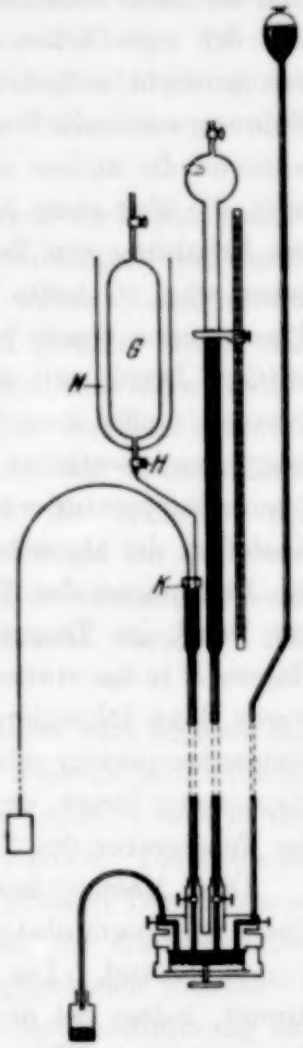


Fig. 3. Gasthermometer.

Das zur genauen Temperaturmessung benutzte Gasthermometer II wurde in Anlehnung an das Henningsche Instrument in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt konstruiert. Herr Direktor Henning hatte die Freundlichkeit, uns das Instrument der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt zugänglich zu machen, wofür wir ihm bestens danken. Es war ein Gasthermometer konstanten Volumens und bestand im Prinzip aus einem U-Rohr-Manometer, dessen einer Schenkel durch eine Kapillare mit dem Thermometergefäß verbunden war (Fig. 3). Der Quecksilbermeniskus in diesem Schenkel wurde an einer Marke auf konstanter Höhe gehalten, während mit der Säulenhöhe des anderen Schenkels, über dem sich ein Toricellisches Vakuum befand, durch Zu- und Ablassen von Quecksilber

der Gasdruck im Thermometergefäß kompensiert und gemessen wurde. Das Gasthermometergefäß, welches sich auf der zu messenden Temperatur befand, war ein Kupferzylinder von etwa 3 cm^3 Inhalt, der im Inneren des Kalorimeters eingebaut war. Eine etwa 1,5 m lange Neusilberkapillare, deren lichte Weite bei den einzelnen Versuchen 0,10 bis 0,15 mm betrug und die einen Außendurchmesser von etwa 1 mm hatte, verband das Gefäß mit der eigentlichen Meßanordnung. Die Kappe K, die mit Siegellack vakuumdicht aufgekittet war, war zweimal durchbohrt. Durch die eine Bohrung wurde die vom Thermometergefäß kommende Kapillare eingeführt, während die andere eine kurze Kapillare von gleichem Durchmesser enthielt, die über einen Kapillarhahn H zu einem Glasgefäß G führte, welches zur Erhaltung von Temperaturkonstanz mit einem Wassermantel M umgeben war. G hatte folgenden Zweck: Das vorher sorgfältig evakuierte Thermometer wurde bei tiefen Temperaturen gefüllt, und zwar betrug der mittlere Druck, mit dem gearbeitet wurde, etwa 1 cm/Grad. Nach dem Versuch mußte natürlich nun die Gasmenge, mit der gemessen worden war, genau bestimmt werden. Würde man das Thermometer nun auf Zimmertemperatur erwärmen, so würde sich ein Druck von etwa 300 cm Hg einstellen, der abgesehen davon, daß der Meßschenkel nur 50 cm lang war, die Dichtungen des Thermometers durchbrochen hätte. Deshalb wurde der Druck im Thermometer nach beendeter Messung durch Öffnen des Hahnes H in das vorher evakuierte Zusatzgefäß G entlastet. Bei der Eichung wurde dann folgendermaßen verfahren: Die ganze Apparatur wurde auf Zimmertemperatur gebracht und die Gasmenge aus dem am Gasthermometer abgelesenen Druck, dem Volumen von G plus dem der Meßanordnung und der Temperatur des Thermostaten M bestimmt.

Diese Messung hatte außerdem noch den Vorteil, daß sich 97,5% des Gases im Thermostaten, dessen Temperatur sehr genau bestimmt werden konnte, befand. Die genaue Größe des Thermometerraumes wurde bestimmt, indem bei der Temperatur des siedenden Wasserstoffs das Gasthermometer gefüllt und der sich einstellende Druck abgelesen wurde. Wurde danach die Gasmenge in der vorher beschriebenen Weise gemessen, so konnte aus den erhaltenen Daten das Volumen des Thermometerraumes ermittelt werden.

Die eventuell anzubringenden Korrektionen waren:

1. Thermische Ausdehnung des Thermometergefäßes.
2. Der tote Raum.
3. Knudseneffekt.
4. Unidealität des Gases.

In unserem Falle brauchte die thermische Ausdehnung des Meßgefäßes nicht berücksichtigt zu werden, da die Eichung bei der Temperatur des siedenden Wasserstoffs, also bei 20° abs., vorgenommen worden war. Eine merkliche Volumenänderung des Kupfers tritt aber zwischen 2 und 20° abs. nicht auf. Das tote Volumen, d. h. der Teil des Meßraumes, der sich nicht auf der zu messenden Temperatur befand, wurde auf verschiedenen Wegen bestimmt und betrug an unserem Thermometer etwa 0,6 cm^3. Die von dem toten Raum herrührende Korrektion war sehr gering, da die Gasdichte in ihm nur 1 bis 3% derjenigen des Thermometerraumes betrug.

Um zu erfahren, ob in dem von uns benutzten Druck- und Temperaturgebiet eine Korrektion für die thermische Gleitung anzubringen war, wurde folgende Versuchsanordnung benutzt: Ein 10 mm weites Neusilberrohr und die benutzte Kapillare verbanden ein mit Helium gefülltes Gefäß, das sich auf der tiefsten Temperatur befand, mit den Schenkeln eines Quecksilbermanometers, die durch den Hahn *H* verbunden werden konnten. *H* war zunächst geöffnet und wurde nach Erreichen der tiefsten Temperatur geschlossen. Dann wurde beobachtet, ob die Menisken des Manometers eine Druckdifferenz anzeigten. Das hätten sie bei Auftreten des Knudseneffektes tun müssen. Der Gasdruck wurde über die Grenzen des von uns verwendeten Gasthermometerdrucks hinaus variiert. Ein Knudseneffekt ergab sich nicht.

Schließlich mußte noch die Abweichung des Gases vom idealen Zustand berücksichtigt werden. Die von uns benutzten Korrektionen stützten sich auf die Messung der Heliumisothermen, die in Leiden[1]) und in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt[2]) angestellt wurden. Die Leidener Messungen gehen bis zu 2,57° abs. herunter. Bei den höheren Temperaturen nahmen wir die Extrapolation nach tiefen Drucken, für die Messungen nicht vorlagen, nach der von der Reichsanstalt angegebenen reduzierten Zustandsgleichung vor. Die größte bei der Temperaturbestimmung anzubringende Unidealitätskorrektion betrug 3%.

Eine Kontrolle unserer am Gasthermometer abgelesenen Werte ergab sich aus den Messungen des Heliumdampfdruckes. Zur Prüfung unseres Thermometers wurden bei der Messung der spezifischen Wärme des Kupfers, wo wir einen guten Temperaturausgleich zwischen Thermometergefäß und Kondensat erwarten konnten, korrespondierende Messungen ausgeführt.

---

[1]) H. Kamerlingh Onnes u. J. D. A. Boks, Comm. Leiden Nr. 170, 1924.
[2]) W. Holborn u. J. Otto, ZS. f. Phys. **38**, 395, 1926.

Zu diesem Zweck wurde, wie schon unter Ziffer c) beschrieben wurde, die zur Abkühlung des Kalorimeters dienende Erniedrigung des Dampfdruckes des Heliums von Zeit zu Zeit unterbrochen, um Gänge am Dampfdruck- und Gasthermometer abzulesen. Es wurde eine gute Übereinstimmung zwischen unseren Thermometerwerten und den Leidener Messungen des Heliumdampfdruckes festgestellt.

f) Die Heliumreinigung.

Das zu unseren Untersuchungen notwendige Helium wurde uns zunächst durch Herrn Dr. D'Ans von der *Auergesellschaft* freundlichst zur Verfügung gestellt, wofür wir ihm auch an dieser Stelle herzlichst danken. Das Gas war bei der Verarbeitung von Monazitsand gewonnen worden und hatte eine Reinheit von 87%. Der Rest war Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Neon war nicht vorhanden. Zur Reinigung leiteten wir das Gas zunächst durch ein Rohr mit Palladiumasbest, welches auf 200° geheizt war. Hier wurde mit dem vorhandenen Sauerstoff ein Teil des Wasserstoffs verbrannt. Der Rest wurde durch Reduktion von glühendem Kupferoxyd entfernt. Der bei der Verbrennung entstandene Wasserdampf wurde ausgefroren. Dann wurde das Gas, nachdem es auf einige Atmosphären komprimiert war, in einer Ausfrierschlange durch ausgepumpten festen Stickstoff geleitet. Um ganz sicher zu gehen, alle Verunreinigungen entfernt zu haben, folgte als letzte Reinigung noch ein mit entgaster Aktivkohle gefülltes Rohr in einem Bade von flüssiger Luft. Bei den ersten Versuchen wurde das Helium zum Schluß noch durch eine in flüssigem Wasserstoff befindliche Gegenstromspirale geleitet. Diese Vorsichtsmaßregel erwies sich jedoch als unbegründet.

g) Die Ventile.

Die Ventile, die wir zum Abschließen der druckführenden Leitungen benutzten, mußten eine sehr große Dichtigkeit gegen die Atmosphäre aufweisen, um bei Überdruck in den Leitungen Heliumverluste und bei Unterdruck Verunreinigung durch Luft zu verhindern. Zu diesem Zweck wurde schon vor einiger Zeit von Simon ein Spezialventil konstruiert, das diesen Anforderungen entsprach. Da auf diese Ventile schon in vielen Veröffentlichungen des Berliner Physikalisch-Chemischen Instituts hingewiesen wurde, diese aber von Herrn Prof. Simon noch nirgends beschrieben worden sind, gebe ich hier mit seiner Einwilligung eine genaue Beschreibung derselben an. Fig. 4 zeigt eine schematische Ansicht. *K* ist ein Stahlkonus, der über die Stange *St* durch das Gewinde *G*

betätigt wird und fest in einen konischen Sitz S aus Messing gepreßt werden kann. Dadurch ist es möglich, den Hochdruckteil H vom Niederdruckteil N vakuum- und druckdicht abzuschließen. Die Dichtung nach außen wird durch einen nahtlosen Metallschlauch M vorgenommen, der einerseits an den Ventilkörper V und andererseits an die Stange St angelötet ist und allen Bewegungen derselben durch Stauchung und Dehnung folgt. So wird im geöffneten wie im geschlossenen Zustand eine ideale fugenlose Dichtung der Helium führenden Teile gegen die Atmosphäre erzielt. Bei über 30 bis zu $2^1/_2$ Jahren im Betrieb befindlichen Ventilen trat niemals ein Bruch oder Undichtwerden des aus Tombak verfertigten Schlauches ein.

Wie wir nachträglich feststellten, sind Ventile dieses Prinzips schon in der älteren Patentliteratur beschrieben worden; unseres Wissens aber im Handel nicht erhältlich[1]).

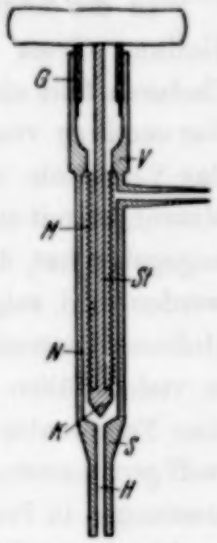


Fig. 4. Ventil mit Metallschlauchdichtung.

h) Gesichtspunkte für die Weiterentwicklung des Verfahrens.

Nach den im Laufe der Versuche gesammelten Erfahrungen scheint uns eine Modifikation des Verfahrens möglich zu sein, die seine Vorzüge noch weiter ausnutzt, nach folgenden Gesichtspunkten: Inzwischen angestellte Messungen der spezifischen Wärme sorbierter Gase[2]) haben nämlich ergeben, daß die Wärmekapazität des Adsorbats nahezu ebenso groß ist, wie die eines idealen Gases. Da nun auch bei der Desorption mit der Hochvakuumpumpe die untersten adsorbierten Schichten stets haften bleiben, so muß eine bestimmte Menge sorbierten Gases, dessen Wärmekapazität sehr groß gegen die des Kalorimeters ist, mitgekühlt werden. Für den soeben beschriebenen Apparat lagen die Verhältnisse so, daß die Kapazität der Kohle mit dem Adsorbat zwischen 10 und 4° abs. gleich der von 200 kg Kupfer im selben Temperaturintervall war. Das heißt, daß man nicht nur 0,5 kg Kupfer, wie wir es getan haben, sondern ebensogut 10 oder 20 kg mit diesem Apparat hätte abkühlen können. Oder in anderen Worten: der Apparat enthielt für

[1]) Die oben beschriebenen Ventile sind durch Herrn Universitätsmechaniker A. Hoenow, Berlin-Eichwalde, Königstraße **26** zu beziehen. Sie werden bis zu Drucken von 150 Atm. auf der Niederdruckseite gebaut.

[2]) F. Simon, ZS. f. Elektrochem. **34**, 9, 528, 1928; R. C. Swain, Dissertation Berlin 1931.

kalorimetrische Zwecke noch immer zuviel Kohle. Bei der geplanten Verringerung der Kohlemenge wird man auch die Ad- und Desorptionszeit, also die Versuchsdauer wesentlich herabsetzen.

Die Heliumkondensation werden wir in Zukunft so einrichten, daß durch Anbringung einer geeigneten Vorrichtung im Abpumpweg ein möglichst großer Teil der durch die Verdampfung gewonnenen Kälte an das Kalorimeter abgegeben wird. Durch Anwendung höherer Drucke wird es auch möglich sein, schon vor der Unterschreitung der kritischen Temperatur eine größere Menge Helium im Kondensationsgefäß unterzubringen.

In der letzten Zeit nun ist durch die Freigabe des amerikanischen Heliums dieses Gas um zwei bis drei Zehnerpotenzen billiger geworden. Dadurch fällt ein Teil der Vorteile des Desorptionsverfahrens, nämlich die Verwendung von geringen Mengen Helium, nicht mehr ins Gewicht, und das Verhältnis verschiebt sich etwas mehr zugunsten des Lindeverfahrens. Messungen mit einem Apparat nach diesem Verfahren, wie ihn Ruhemann[1]) angegeben hat, die der Verfasser anstellte und über den demnächst berichtet werden wird, zeigten, daß dieser Apparat im Temperaturgebiet des flüssigen Heliums ausgezeichnet arbeitet. Trotzdem ist dem Desorptionsverfahren in vielen Fällen der Vorzug zu geben, z. B. dort, wo es darauf ankommt, eine Temperatur im Zwischengebiet flüssiges Helium—flüssiger Wasserstoff genau einstellen zu müssen, was natürlich besonders bei kalorimetrischen Messungen in Frage kommt. So hat es z. B. auch Justi[2]) in einer kürzlich erschienenen Arbeit für Fixpunktsbestimmungen im Temperaturgebiet flüssiger Wasserstoff—flüssige Luft mit bestem Erfolg angewandt.

Zusammenfassung.

1. Das Desorptionskälteverfahren wurde zu einer apparativ bequemen Form entwickelt.

2. Es wird ein Apparat beschrieben, der es mit verhältnismäßig einfachen Mitteln gestattet, Temperaturen von etwa 1,6° abs. zu erreichen und kalorimetrische Messungen bis zu 2° abs. auszuführen.

Über die mit dem Verfahren angestellten Messungen wird gleichzeitig in der „Zeitschrift für physikalische Chemie (B)" berichtet.

Die Arbeit wurde in der Zeit vom September 1927 bis zum Januar 1930 im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. F. Simon, dem ich für viele Ratschläge

[1]) M. Ruhemann, ZS. f. Phys. **65**, 67, 1930.
[2]) F. Justi, Ann. d. Phys. (5) **9**, 570, 1931.

sowie für sein stetes Interesse zu größtem Dank verpflichtet bin, ausgeführt.

Die für die Versuche benötigte Menge von 100 Liter flüssigen Wasserstoffs wurde uns vom Kältelaboratorium der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt zur Verfügung gestellt. Seinem Leiter, Herrn Oberregierungsrat Dr. Meissner, wie auch Herrn Ingenieur Giloi sind wir für ihr stetes Entgegenkommen zu großem Dank verpflichtet.

Den größten Teil der für die Experimente benötigten Mittel stellte die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft Herrn Prof. Simon freundlichst zur Verfügung.

Molekulare Lichtzerstreuung in festen Körpern. IV. Intensität des von Steinsalz zerstreuten Lichtes.

Von **Gr. Landsberg** und **S. L. Mandelstam jr.** in Moskau.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Oktober 1931.)

Die Intensität des von Steinsalz zerstreuten Lichtes wurde durch Vergleich mit der Streuungsintensität an einem Quarzstück bestimmt. An den experimentellen Ergebnissen wird die Gültigkeit der Gansschen Theorie geprüft und die möglichen Ursachen der beobachteten Abweichungen (ungefähr 25 %) diskutiert.

Die Frage nach der Intensität des von festen Körpern molekular zerstreuten Lichtes ist sehr wenig geklärt. Es liegen nur Messungen für kristallinischen Quarz vor[1]), welche in unserem Laboratorium ausgeführt wurden und zeigen, daß diese Intensität die von der Theorie geforderte Größenordnung aufweist. Es stellte sich aber heraus, daß die klassische Einsteinsche Intensitätsformel die Ergebnisse der Messungen nicht genügend wiedergibt und daß die erhaltenen Resultate durch die von Gans vorgeschlagene Theorie der Lichtzerstreuung in festen Körpern besser dargestellt werden können. Die Ganssche Theorie ist aber nur für *isotrope* Körper entwickelt, so daß ihre Anwendung im Falle des kristallinischen Quarzes nur mit gewisser Annäherung möglich war. Die bei Quarz erhaltene *vollständige* Übereinstimmung scheint somit zufälligen Charakter zu haben.

Bei dieser Sachlage schien es uns wünschenswert, die experimentellen Untersuchungen in diesem Gebiet weiter auszudehnen und dadurch eine strengere Prüfung der theoretischen Betrachtungen zu ermöglichen. Wie schon gesagt, wäre es am besten, mit einem isotropen (nicht kristallinischen) Körper zu arbeiten. Es scheint aber fast aussichtslos, einen amorphen festen Körper von solcher Reinheit finden zu können, die für Versuche über molekulare Lichtzerstreuung notwendig ist. Die verschiedenen Gläser und der amorphe Quarz zeigen eine so hohe optische Inhomogenität, daß die durch letztere bewirkte Zerstreuung die molekulare Lichtzerstreuung weit übertrifft, was eine zuverlässige Messung unmöglich macht. Viel bessere Objekte stellen natürliche Kristalle dar, obwohl es auch schwierig ist, klare und tadellose Kristalle von genügenden Dimensionen zu finden. Wir haben nach vielen Proben natürliche Kristalle von Steinsalz ausgewählt, die isotrop sind und also den Bedingungen der Gansschen Theorie

[1]) Gr. Landsberg u. K. Wulfson, ZS. f. Phys. **58**, 95, 1929.

besser als Quarz genügen (*besser*, aber nicht vollkommen, da wir es im Steinsalz mit „isotroper Optik" und „nicht-isotroper Elastizität" zu tun haben).

Das Steinsalz hat noch einen anderen Vorteil dem Quarz gegenüber. Es gibt keine Kombinationsstreuung[1]), so daß wir es hier mit der gewöhnlichen „klassischen" Zerstreuung zu tun haben; wir können also die experimentell erhaltenen Ergebnisse unmittelbar mit den theoretisch berechneten vergleichen, was für andere Kristalle nicht der Fall ist: bei Quarz zum Beispiel macht die Kombinationsstreuung fast 30% der Intensität der klassischen Streuung aus[2]).

Die Intensität des von Steinsalz zerstreuten Lichtes wurde mit dem von Quarz gestreuten verglichen. Die Dimensionen der beiden Kristallstücke müßten ungefähr gleich sein, um den Vergleich bei derselben Lage von Linsen und Blenden zu ermöglichen. Um die äußeren Reflexe unschädlich zu machen, müssen diese Dimensionen nicht zu klein sein (in unserem Falle ungefähr $30 \cdot 30 \cdot 30$ mm[3]). Wie eine Überschlagsrechnung zeigt, müssen die Intensitäten des zerstreuten Lichtes für beide Kristalle von derselben Größenordnung sein, was den Vergleich vereinfacht. Da wir als Vergleichsobjekt das Quarzstück gebrauchten, das in einer früheren Arbeit untersucht worden war[3]), ermöglichten diese relativen Messungen die Berechnung der absoluten Intensität des von Steinsalz zerstreuten Lichtes.

Die Durchführung des Experiments wurde dadurch bedeutend erleichtert, daß es dem günstigen Gange des Brechungsexponenten von Quarz und Steinsalz zufolge sich möglich erwies, die ganze Untersuchungsreihe in weißem Lichte auszuführen, was die Expositionszeit beträchtlich verkürzte.

Obwohl es uns nach langem Suchen endlich gelungen war, einige sehr klare Steinsalzstücke passender Dimensionen zu finden, waren auch in diesen Stücken ziemlich viel optische Inhomogenitäten vorhanden, welche teilweise durch Okklusionen, teilweise durch innere Spannungen im Kristall verursacht wurden. Es war also nötig, die Stücke auszuwählen, welche von den Okklusionen möglichst frei waren. Von inneren Spannungen befreiten wir uns aber in üblicher Weise durch längere (ungefähr 10 Stunden

---

[1]) Die von F. Rasetti unlängst beobachtete Kombinationsstreuung in Steinsalz ist die „Streuung zweiter Ordnung" und hat ganz vernachlässigte Intensität (E. Fermi u. F. Rasetti, ZS. f. Phys. **71**, 689, 1931).

[2]) Gr. Landsberg u. M. Leontowitsch, ZS. f. Phys. **53**, 439, 1929.

[3]) Gr. Landsberg u. K. Wulfson, ebenda **58**, 95, 1929.

dauernde) Erhitzung im elektrischen Ofen bei der Temperatur 600 bis 650° C (Prüfung in gekreuzten Nicols)[1]). Aber auch nach dieser Bearbeitung zeigten sich sogar die besten Kristalle nicht überall vollständig homogen. Wir sahen uns also genötigt, einzelne Teile aus den Kristallstücken auszusuchen, in welchen die Lichtzerstreuung nach vielen Anzeichen [besonders nach der Temperaturabhängigkeit der Intensität (siehe unten)] wesentlich eine molekulare Streuung war. Da solche homogene Teile ziemlich kleine Dimensionen hatten, mußten wir mit einem Lichtbündel von kleinem Querschnitt (3 mm²) arbeiten, obwohl dieser Umstand mit bedeutendem Verlust an Lichtstärke der ganzen Anordnung verbunden war.

Die andere Schwierigkeit, welche mit dem Arbeiten mit Steinsalzkristallen verknüpft ist, besteht in seiner Weichheit und großen Hygroskopizität. Infolgedessen wird das Polieren der Steinsalzkristalle eine sehr schwere Aufgabe, besonders da der Grad des Polierens, welcher bei der Untersuchung der molekularen Lichtzerstreuung notwendig ist, das gewöhnlich benötigte Maß weit übertrifft. Die winzigsten Defekte des Polierens (kleine Risse und besonders ganz leichte, mit bloßem Auge überhaupt nicht wahrnehmbare Trübung, welche durch zufällige Spuren der Feuchtigkeit verursacht wurde) geben in dem intensiven Lichtbündel so starkes, von den Oberflächen des Stückes zerstreutes falsches Licht, daß das molekular zerstreute Licht dadurch vollständig überdeckt wird. Es ist selbstverständlich, daß das Polieren und die weiteren Operationen unter bestimmten Vorsichtsmaßregeln ausgeführt werden müssen (Maske, Gummihandschuhe, hygroskopische Mittel u. dgl.). Die besten Resultate wurden beim endgültigen Polieren auf einem mit absolutem Alkohol benetzten und mit geschlämmtem Diamantin beschickten Samtleder erhalten.

Vor jeder neuen Versuchsreihe muß das Stück wieder überpoliert werden.

Die Versuchsanordnung blieb im wesentlichen dieselbe wie in den vorangehenden Arbeiten[2]). Als Lichtquelle diente eine mit der Akkumulatorenbatterie gespeiste Punktlichtlampe Osram G 7,5 (ungefähr 1000 HK). Zur Kontrolle ihrer Intensität wurde *vor* und *nach* jeder Quarz- oder Salzaufnahme auch das direkte (mit einem System von totalreflektierenden Prismen und Blenden in passender Weise geschwächte) Licht der Lampe auf dieselbe Photoplatte mit aufgenommen. Wie gesagt,

---

[1]) Die Erhitzung bei niedrigerer Temperatur gibt keine befriedigenden Resultate, bei höherer findet manchmal eine Rekristallisation Platz, die gewöhnlich zur starken Trübung des Kristallstückes führt.

[2]) Gr. Landsberg, ZS. f. Phys. **43**, 773, 1927.

liegt die Hauptschwierigkeit bei der Untersuchung des Streulichtes in Steinsalz im Polieren, da wir von dem falschen, an den Defekten der Oberfläche zerstreuten Licht nie vollständig frei sind. Es liegt darum nahe, die Immersionsmethode anzuwenden. Es ist in der Tat leicht, die Flüssigkeit mit dem entsprechenden Brechungsexponenten zu finden (schon Benzol erwies sich als ganz gut), so daß auf der Grenze Flüssigkeit—Steinsalz praktisch kein Licht zerstreut wurde. Da die Brechungsexponenten von Steinsalz und Quarz sehr nahe liegen, so ist es ohne weiteres möglich, den gewünschten Vergleich der Intensitäten des zerstreuten Lichtes von beiden in Benzol eingetauchten Kristallen auszuführen. Dies Verfahren haben wir wirklich benutzt. Es reicht aber noch nicht aus, um unsere Aufgabe lösen zu können, denn es bleibt noch unbekannt, wieviel Licht molekular zerstreut wurde und wieviel von den inneren Inhomogenitäten stammte. Wir mußten darum die schon früher ausgearbeitete Methode[1]) anwenden, nämlich die Temperaturabhängigkeit der Intensität des von Steinsalz zerstreuten Lichtes untersuchen. Die Messungen wurden in folgender Weise ausgeführt. Auf eine Platte wurde eine Reihe von Aufnahmen gemacht: 1. das von Steinsalz bei verschiedener Temperatur (von 20 bis 300° C) zerstreute Licht (und zwar mittels verschiedener Netzfilter von bestimmter Durchlässigkeit abgeschwächt, um eine Intensitätsmarke zu bekommen); 2. das von Quarz bei gewöhnlicher Temperatur (auch mittels Netzfilter geschwächte) zerstreute Licht. Dazwischen wurden Kontrollaufnahmen der Lampenintensität angeordnet. Jede Aufnahme stellte einen kleinen Fleck ($1 \cdot 2\,\mathrm{mm}^2$) dar, dessen Größe mittels spezieller Blenden so gewählt werden konnte, daß nicht nur das Bild des Strahlenbündels selbst (dessen Durchmesser ungefähr 1,5 mm betrug), sondern auch der umgebende Untergrund, welcher von dem durch Oberflächen zerstreuten Licht stammte, erhalten wurde.

Die Aufnahme der in Benzol eingetauchten Quarz- und Steinsalzkristalle wurde in derselben Weise ausgeführt (auch mit Intensitäts- und Kontrollmarken), natürlich ohne Erhitzung. Sie zeigten keinen Untergrund mehr. Die Expositionszeit für Quarz und Steinsalz mit und ohne Netzfilter war selbstverständlich dieselbe, nämlich 10 Minuten bei den Aufnahmen in der Luft und 20 Minuten bei denjenigen mit Benzol. Dieser Unterschied ist durch die geometrischen Dimensionen des Immersionsgefäßes und der vorhandenen Blenden erklärlich. Photoplatten: Ilford-Monarch; Entwicklung: Hydrochinon, 8 Minuten bei 18° C in Dunkelheit; Photometrierung: mittels Hartmannschen Mikrophotometers.

[1]) Gr. Landsberg, ZS. f. Phys. **45**, 442, 1927.

Alle Aufnahmen wurden, wie schon erwähnt, im weißen Lichte gemacht.

Für die unter unseren Bedingungen wirksamen Wellenlängen (ungefähr von 4000 bis 5000 Å) gehen die Brechungsexponenten von Quarz und Steinsalz parallel miteinander. Wie aus der theoretischen Formel folgt und durch die Resultate der vorangehenden Arbeit für Quarz und CO_2 gezeigt worden war[1]), bleibt dabei das Verhältnis der Intensitäten des zerstreuten Lichtes praktisch dasselbe, ob wir weißes oder monochromatisches Licht anwenden[2])

Versuchsergebnisse. *a) Die Messungen bei steigender Temperatur.* Die endgültigen Messungen wurden an den *zwei* besten Steinsalzstücken ausgeführt, welche wir aus einer ziemlich großen Menge der untersuchten Kristalle auswählten.

Die Temperaturabhängigkeit der Intensität für jedes Stück ist in den Figg. 1 und 2 wiedergegeben. Der geradlinige Gang dieser Ab-

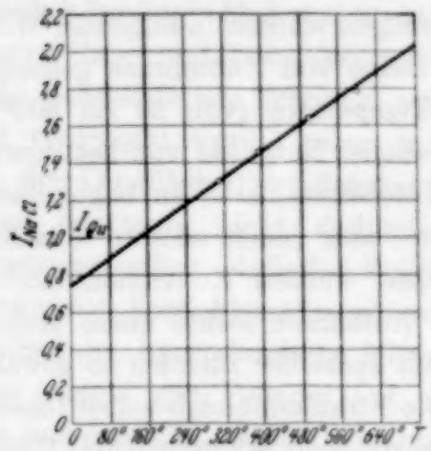


Fig. 1.

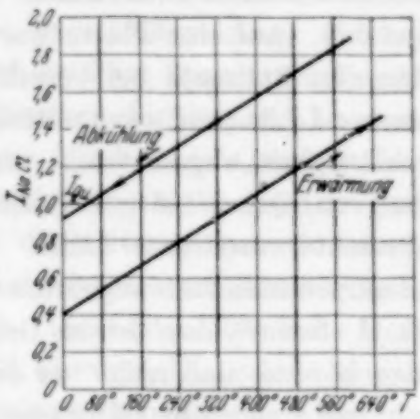


Fig. 2.

hängigkeit gab die Möglichkeit, das molekular zerstreute Licht vom falschen Lichte zu trennen.

Bezeichnen wir die Intensität des von Quarz bei 20° C zerstreuten Lichtes mit 1, so wird die bei derselben Temperatur vom ersten Steinsalzstück zerstreute Lichtintensität gleich 1,28 sein, die vom zweiten 0,91. Die Temperaturabhängigkeit der zerstreuten Intensität zeigt aber, daß der mit der Temperatur linear steigende — folglich molekular zerstreute — Teil für das erste Stück 0,53 und für das zweite 0,51 beträgt. Im Mittel

[1]) Gr. Landsberg u. K. Wulfson (l. c.).

[2]) Bei einer Wellenlängenänderung von 4000 bis 5000 Å ändert sich das gesuchte Verhältnis um ungefähr 3%, bleibt also in den Grenzen der Versuchsfehler.

beträgt also die Intensität des vom Steinsalz bei 20° C molekular zerstreuten Lichtes 0,52 derjenigen des vom Quarz zerstreuten. Beachtet man, daß nur $^3/_4$ von der insgesamt von Quarz zerstreuten Lichtmenge als klassisch zerstreutes Licht erscheint und das letzte Viertel auf die Kombinationszerstreuung fällt, so ergibt sich

$$J_{\mathrm{NaCl\ (molekular)}} = 0{,}52 \cdot {}^4/_3\, J_{\mathrm{Quarz\ (molekular)}} = 0{,}69\, J_{\mathrm{Quarz\ (molekular)}}$$

Die Intensität des von Steinsalz zerstreuten Lichtes wurde bei steigender und bei fallender Temperatur gemessen. Dazu ist zu bemerken, daß die erhaltenen Punkte nicht auf einer und derselben Geraden liegen, sondern auf zwei verschiedenen miteinander parallel laufenden, und zwar liegt die dem Erkalten des Steinsalzes entsprechende Gerade etwas höher. Da die beiden Geraden parallel sind, so geben sie für den molekular zerstreuten Teil des Lichtes einen und denselben Wert. Auch die Messungen der gesuchten Intensität nach der Immersionsmethode, welche sowohl *vor* als auch *nach* dem Erwärmen ausgeführt wurden, geben denselben Wert. Dies beweist, daß beim Erwärmen keine irreversiblen Prozesse im Innern des Steinsalzes stattfinden, sondern daß wir es mit einer Vermehrung des falschen Lichtes zu tun haben. Diese Vermehrung konnte mit einer ganz leichten Trübung der Oberfläche des Kristalls verbunden sein, welche wahrscheinlich durch eine Steigerung der relativen Feuchtigkeit im Ofenraum beim Erkalten verursacht wurde[1]). Dieser Schluß wird auch durch unmittelbare Messung der Schwärzung des Untergrundes gestützt.

Der von der Temperatur unabhängige Teil des zerstreuten Lichtes konnte, wie schon gesagt, durch zwei verschiedene Ursachen bedingt sein: innere Inhomogenitäten (da keine Kombinationsstreuung in NaCl auftritt) und Oberflächenfehler.

Mittels Photometrierung des Untergrundes konnten wir feststellen, daß im ersten Stück ungefähr 0,62 Quarzintensität von der Oberflächenzerstreuung stammte und ungefähr 0,13 auf den Teil der inneren Inhomogenitäten kommt. Die entsprechenden Daten für das zweite Stück sind bzw. 0,32 und 0,08. Die Kenntnis des von inneren Inhomogenitäten herrührenden Anteiles gestattete uns auch, nach der Immersionsmethode die Intensität des molekular zerstreuten Lichtes zu bestimmen.

---

[1]) Um den Ofenraum möglichst dicht zu machen, mußten wir beide Öffnungen, welche für Eintreten des primären und Austreten des zerstreuten Lichtes dienten, luftdicht mit Hilfe von Quarzglasfenstern schließen. Ohne diese Maßregel wurde die Trübung der Oberflächen beim Erwärmen so groß, daß überhaupt keine Messungen möglich waren.

b) Die Messungen nach der Immersionsmethode. Diese Messungen (Quarz und Steinsalz in Benzol) wurden vor und nach der Erwärmung des Steinsalzes ausgeführt (das Steinsalz mußte jedesmal wieder von neuem poliert werden). Dabei wurden an verschiedenen Stellen des Kristalls übereinstimmende Werte erhalten, was auf eine gleichmäßige Verteilung der Inhomogenitäten in dem untersuchten Gebiete des Kristalls hinweist. Die Resultate dieser Messung sind folgende:

für das erste Stück (I)

$$J_{NaCl} = 0{,}64,$$

für das zweite Stück (II)

$$J_{NaCl} = 0{,}61.$$

Ziehen wir das durch die inneren Inhomogenitäten verursachte falsche Licht davon ab, so bekommen wir für den molekular zerstreuten Teil:

$$\text{für I} = 0{,}51; \quad \text{für II} = 0{,}53; \quad \text{im Mittel} = 0{,}52.$$

Berücksichtigen wir ferner die Kombinationsstreuung im Quarz, so ergibt sich:

$$J_{NaCl\ (molekular)} = 0{,}69\, J_{Quarz\ (molekular)},$$

also derselbe Wert wie nach der ersten Methode.

Da nach den früher erhaltenen Ergebnissen die Intensität des von unserem Quarzstück zerstreuten Lichtes[1]) bekannt ist, so berechnet man, daß die Intensität der molekularen Lichtzerstreuung in Steinsalz 1,9mal größer ist, als die Intensität des von CO_2 zerstreuten Lichtes.

Die Übereinstimmung der für beide Kristallstücke nach beiden Methoden erhaltenen Resultate ist befriedigend. Die Versuchsfehler betragen etwa 5 bis 10%, wie es bei photographisch-photometrischen Verfahren üblich ist.

c) Polarisationsgrad des zerstreuten Lichtes. Aus den beschriebenen Versuchen bestimmen wir auch die Depolarisation des von Steinsalz zerstreuten Lichtes. Dafür wurde das Streulicht des in Benzol eingetauchten, sorgfältig polierten Kristallstückes durch ein großes Wollastonsches Prisma aufgenommen. Das eine der beiden Bilder war nicht zu sehen, der Depolarisationsgrad ist also praktisch Null, was mit dem theoretisch erwarteten Wert (0,3%) im Einklang steht.

Vergleich mit der Theorie. Wie in der vorangehenden Arbeit[1]) gezeigt wurde, fügen sich die für kristallinischen Quarz erhaltenen Ergebnisse nicht der Einsteinschen, sondern besser der Gansschen Theorie ein.

[1]) Gr. Landsberg u. K. Wulfson (l. c.).

Auch in dem hier untersuchten Fall — Steinsalzkristall — gibt die Ganssche Formel die experimentellen Ergebnisse besser wieder, als die Einsteinsche.

Die Ganssche Formel lautet:

$$\frac{J}{J_0} = \frac{\pi^3 k T \beta \tau}{30 \lambda^4 r^2} \left\{ \frac{15\delta^2 + 10\delta\delta' + 6\delta'^2}{H + \frac{4}{3}K} + \frac{13\delta'^2}{2K} \right\},$$

wo δ die Veränderung der optischen Dielektrizitätskonstante bei einer Volumenveränderung, δ' die bei einer Formänderung bei konstantem Volumen, $H = 1/x$ den reziproken Wert des Kompressibilitätskoeffizienten und K den Torsionsmodul bedeuten. Um die Parameter δ, δ', K und H aus experimentellen elastischen[1]) und optisch-elastischen[2]) Daten ableiten zu können, verfahren wir ebenso wie in der oben zitierten Arbeit[3]). Dann bekommen wir (für Steinsalz): für $\delta = -0{,}96$; für δ' zwei Werte: $\delta'_1 = 0{,}220$ und $\delta'_2 = 0{,}116$. Und ebenso für $H = 2411$ kg/mm² und zwei Werte für K: $K_1 = 1294$ kg/mm² und $K_2 = 1725$ kg/mm². Für δ' und K nehmen wir die Mittelwerte, nämlich $\delta' = 0{,}168$ und $K = 1510$ kg/mm². Da H und K von derselben Größenordnung und $\delta' \ll \delta$ sind, so kann der bei der Mittelung begangene Fehler nicht besonders groß sein. Für $\lambda = 4400$ Å bekommen wir in der Tat $\frac{J_{\mathrm{NaCl}}}{J_{\mathrm{Quarz}}} = 0{,}935$, wenn für δ' und K Mittelwerte benutzt werden. Die einzelnen Werte von δ' und K geben entsprechend $= 0{,}895$ und $1{,}02$. Die Ganssche Theorie führt also für die Intensität des vom Steinsalz zerstreuten Lichtes in unseren willkürlichen Einheiten (molekulare Streuung von Quarz als 1 angenommen) zu dem Wert 0,935, während die Einsteinsche Formel 1,70 gibt und die experimentell gefundene Zahl 0,69 ist. Wir sehen also, daß auch in diesem Falle die Anwendung der Ganschen Theorie für feste Körper bessere Resultate liefert als die Einsteinsche. Doch liegen die Abweichungen zwischen den theoretischen und den experimentellen Ergebnissen sicherlich außerhalb der Versuchsfehler.

Wir möchten aber annehmen, daß die Ursache dieser Diskrepanz nicht auf der Unzuverlässigkeit unserer Methode beruht. Das hier angewandte Verfahren schließt den störenden Einfluß der Inhomogenitäten des Steinsalzes aus. Es ist zu bemerken, daß, falls der Einfluß der letzteren nicht vollständig eliminiert werden könnte, eine Abweichung von der Theorie in größerem Betrage erwartet werden sollte. Was das Quarzstück

---

[1]) W. Voigt, Wied. Ann. **35**, 642, 1888.
[2]) F. Pockels, Lehrbuch der Kristalloptik.
[3]) Gr. Landsberg u. K. Wulfson, l. c.

anbetrifft, so wurde es in den vorangehenden Arbeiten sorgfältig studiert und hat sich als vollständig klar erwiesen[1]).

Die Anwendung des *weißen* Lichtes konnte auch nicht die beobachtete Diskrepanz erklären. Die theoretische Auswertung wurde für die Wellenlänge $\lambda = 4400$ Å vorgenommen, wo der Schwerpunkt der photographischen Wirkung für unsere Anordnung liegt. Die Kontrollrechnung zeigte aber, daß der theoretische Wert für alle wirksamen Wellenlängen (von $\lambda = 3900$ bis 5900 Å) zwischen $J = 0{,}95$ und 0,89 liegt. Der experimentell gefundene Wert scheint also ziemlich gut begründet zu sein. Dagegen muß man beachten, daß die Ganssche Theorie für amorphe Körper gilt und ihre Anwendung auf den Steinsalzkristall nicht ohne Vernachlässigung möglich ist, wie schon früher erwähnt wurde.

Anmerkung bei der Korrektur. Die theoretischen Betrachtungen, welche inzwischen ausgeführt wurden, zeigten, daß die von Gans vorgeschlagene Formel nicht vollkommen korrekt ist. Die entsprechende Publikation wird folgen.

Moskau, Forschungsinstitut für Physik an der I. Universität, Abteilung für Optik, Oktober 1931.

---

[1]) Gr. Landsberg u. M. Leontowitsch, l. c.; Gr. Landsberg u. K. Wulfson, l. c.

Ein Beitrag zum Zeitgesetz der Entfestigung verformter Metalle.

Von **F. Sauerwald** und **W. Scholz** in Breslau.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Oktober 1931.)

Verfestigung von Metallen durch Stauchung und Beobachtung des zeitlichen Verlaufs der Entfestigung bei derselben Temperatur. Auffindung einer Induktionsperiode bei Kupfer. Abschätzung des Einflusses der Rekristallisation.

Das Zeitgesetz der Entfestigung ist bisher kaum genauer untersucht worden. Bei seinem Studium ist anzustreben, Kristallerholung und Entfestigung durch Rekristallisation getrennt zu erfassen.

Diese Vorgänge können in ihrem zeitlichen Verlauf nur genau beobachtet werden, wenn man sie bei konstanter Temperatur verfolgt. Würde man so verfahren, daß man bei Raumtemperatur verformt, dann anläßt und wieder bei dieser Temperatur den Formänderungswiderstand feststellt, so wäre die Gefahr vorhanden, daß während der Zeit der Erwärmung und Abkühlung wesentliche Teile der Vorgänge verlaufen, die dann nicht erfaßt werden. Deshalb muß isotherm gearbeitet werden. Aus analogen Überlegungen heraus muß die Zeitdauer der Deformation zur Dauer der Entfestigung kurz gehalten werden. Höchstens wenn man sich durch Vergleich der so erhaltenen Zahlen mit nicht isotherm erhaltenen unter bestimmten Verhältnissen davon überzeugt hat, daß die Fehler beim Erwärmen bzw. Abkühlen zu vernachlässigen sind, kann man zu dem experimentell einfacheren, nicht isothermen Verfahren übergehen.

Die Ausführung eines Versuches ist, kurz beschrieben, folgende[1]): Zwei Proben werden in einem Ofen erhitzt, und bei der gewollten Versuchstemperatur in einem Fallwerk dynamisch gestaucht. Nach dem Stauchen werden die Proben möglichst schnell, um eine Abkühlung zu vermeiden, in einen zweiten Ofen mit derselben Temperatur gebracht und darin eine bestimmte Zeit der Entfestigung überlassen. Danach wird eine Fallhärtebestimmung bei der betreffenden Temperatur ausgeführt, um die eingetretene Entfestigung zu ermitteln. Kurz zuvor ist die oberste Probe in Wasser abgeschreckt worden, um die Brinellhärte, die als Vergleich

[1]) Vorbereitende Arbeiten wurden von den Herrn Mikliss und Ober ausgeführt. Vgl. auch den Bericht in der ZS. f. Elektrochem. **37**, 531, 1931.

zur Fallhärte dienen soll, zu bestimmen. Bei der Fallhärteprobe wird, nach entsprechender Vorbereitung, die Kristallisation untersucht und ausgewertet.

In folgendem soll auf die Bestandteile der Apparatur näher eingegangen werden.

Bestandteile der Apparatur.

1. Anheizofen. Zur Erhitzung der Proben auf die gewünschte Versuchstemperatur diente ein Widerstandsofen von 100 mm lichter Weite und 300 mm Höhe.

Amboß. Um die Temperatur der Proben möglichst konstant zu halten, wurden die zu erhitzenden Proben (es wurden jeweilig zwei für einen Versuch benutzt, um das an ihren Berührungsflächen auftretende Maximum der Verfestigung auszunutzen) in einem tiegelartigen Amboß eingebaut und auch darin transportiert, dessen Konstruktion im Prinzip aus Fig. 1 zu ersehen ist. Außerdem wurden die Proben mit einer Haube bedeckt, die durch Bajonettverschluß auf den Amboß aufgesetzt wurde. Die Maße des Ambosses waren 75 mm Durchmesser, Höhe 50 mm. Die Proben selbst kamen auf einen Einsatz aus NCT_3-Stahl zu stehen, der bei den angewendeten Temperaturen (bei Kupfer 250 bis 350° C und Weicheisen 500 bis 600° C) durchaus genügende Festigkeit besaß und nicht verzunderte.

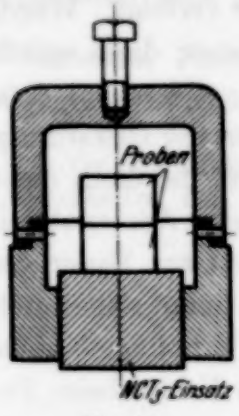


Fig. 1.
Amboß für Stauchung und Fallhärtebestimmung.

Thermoelement. Durch einen Schlitz in der zylindrischen Seitenwand des Ambosses wurde zwecks Temperaturmessung ein geeichtes Eisen-Konstantanelement (Drahtstärke 0,4 mm) eingeführt, das bis in eine 2 mm starke und 1 bis 1,5 mm tiefe seitliche Bohrung des unteren Probezylinders reichte. Bei längeren Versuchszeiten wurde die Temperatur selbsttätig durch einen *Temperaturschreiber* registriert.

2. Stauchapparat. Das Stauchen der Proben wurde mit einem Fallwerk vorgenommen, in dem ein ungefähr 15 kg schwerer Fallbär aus einer Höhe von 1050 mm auf die Proben fallen gelassen wurde. Der Fallbär besteht aus einem schmiedeeisernen Zylinder, auf dessen unterer Fläche eine Platte aus gehärtetem Stahl aufgeschraubt ist. Ein hoher schwerer Gußeisenblock, der mit einem Anschlag versehen war, diente als Widerlager für den Amboß.

3. Entfestigungsofen. Die im Fallwerk gestauchten Proben wurden in einem Widerstandsofen von gleicher Abmessung wie der eingangs beschriebene bei der gewünschten Versuchstemperatur während der gewollten Versuchszeit belassen.

4. Fallhärteprüfer. Zur Bestimmung der Fallhärte diente ein Apparat, der von Wüst und Bardenheuer[1]) konstruiert und von Knehans[2]) verbessert worden war.

Versuchsausführung.

Proben. Von Aluminium und Kupfer wurden Proben von 15 mm und von Eisen von 10 mm Höhe abgesägt. Der Durchmesser betrug bei den Aluminium- und Kupferproben 15 mm; bei den Eisenproben wurde zwecks Erzielung von genügend starker Deformation durch Abdrehen der Durchmesser auf 13 mm verringert. Zu den Versuchen wurde nur praktisch seigerungsfreies Eisen benutzt.

Vorbereitung der Proben für den Versuch. Die Verwendung der Proben erfolgte in der Reihenfolge, wie sie vom Stab geschnitten wurden, um eine eventuelle Ungleichmäßigkeit im Material feststellen und berücksichtigen zu können. Die Vorglühung bei Aluminium und Kupfer wurde in einem sauerstofffreien Argonstrom, bei Eisen ohne besondere Schutzmaßnahmen vorgenommen, da die Proben infolge des niedrigen Kohlenstoffgehaltes von 0,029% nicht verzunderten. Die Abkühlung erfolgte im Ofen. Die normalisierten Proben wurden an den Stirnflächen auf Schmirgelpapier 00 planparallel geschliffen.

Einbau der Proben in den Amboß und Temperaturmessung. Zu jedem Versuch wurden zwei Proben verwendet. Dieselben wurden aufeinandergesetzt und die erzielte Verfestigung bzw. Entfestigung auf den sich berührenden Stirnflächen gemessen. Zwei Proben wurden aus folgendem Grunde gewählt: Man kann annehmen, daß sich der Bereich der durch die Stirnflächen behinderten Verformung nur auf ein, etwa der Länge des Zylinderhalbmessers entsprechendes Stück von der Preßfläche aus in das Innere der Probe erstreckt. Der Verfestigungseffekt war entsprechend dem stärkeren Fließvorgang auf den inneren Flächen sehr viel größer als auf den äußeren.

---

[1]) Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Eisenforschung I, 1920, Seite 1.

[2]) F. Sauerwald u. K. Knehans, ZS. f. anorg. Chem. **140**, 227, 1924.

Nach Erhitzung im Ofen I auf Versuchstemperatur wurden die Proben im Amboß unter das Fallwerk gebracht und gestaucht. Es wurde bei der Vorbereitung zum Stauchen so schnell gearbeitet, daß ein meßbarer Temperaturabfall während des Herübersetzens in das Stauchwerk nicht festzustellen war. Die Wärmeableitung durch den Fallbären und der Transport vom Fallwerk zum Ofen II bedingte noch einen Temperaturabfall von 2 bis 3° C unter die Versuchstemperatur, nachdem die Temperatur durch das Stauchen erst hier um 7 bis 8° C über Versuchstemperatur gestiegen war. Es mußte Ofen II für ganz kurze Zeit derart reguliert werden, daß die Proben in kürzester Zeit (20 bis 30 Sekunden) wieder auf die gewünschte Versuchstemperatur kamen.

Glühen bei Versuchstemperatur und Ausführung der Härtebestimmung. Ofen II mußte möglichst genau auf der Versuchstemperatur gehalten werden. Nach der gewünschten Entfestigungszeit wurde der Amboß unter den Wüstschen Fallhärteapparat gebracht, der Deckel und die obere Probe abgehoben, und die untere Probe der Fallhärteprüfung unterzogen. Bei Aluminium und Kupfer konnte die obere Probe leicht abgenommen werden, ohne daß sie ein einziges Mal durch das Stauchen mit der unteren zusammengeschweißt wäre. Bei Versuchen, die mehr als 4 Stunden währten, wurde bei Kupfer eine schwache Oberflächenoxydation der Proben festgestellt, die eine höhere Fallhärte zur Folge hatte. Durch Aufstreuen von Holzkohlepulver auf die untere Probe wurde die Oxydation etwas vermindert, was die Versuchsergebnisse, die mit und ohne diesen Oxydationsschutz angestellt wurden, bestätigten. Dagegen verzunderten und verschweißten die Eisenproben ohne weiteres ständig, da diese Versuche bei höheren Temperaturen (530 bis 600° C) ausgeführt wurden. Um eine Oxydation und ein Zusammenbacken zu vermeiden, wurden die Eisenproben zuerst galvanisch verkupfert bzw. zwischen die aufeinander sitzenden Stirnflächen eine hauchdünne Schicht von MgO-Pulver gebracht. Diese Mittel erwiesen sich jedoch als unzureichend. Befriedigende Resultate ergaben sich, wenn die Eisenproben mit einer übersättigten Lösung von Bariumchlorid bestrichen wurden. Dasselbe bildet bei den in Frage kommenden Temperaturen eine dichte Glasur und verhindert so mechanisch den Zutritt des Sauerstoffs der Luft. Die sehr dünne Salzschicht ließ sich unmittelbar vor der Fallhärtebestimmung mittels eines Eisenspatels sehr rasch und bequem entfernen.

Die obere Probe wurde sofort in Wasser abgeschreckt und *sogleich* auf der inzwischen blank geschliffenen unteren Stirnfläche bei *allen Versuchen* auf Brinellhärte (H 5/250/30) geprüft.

Die *Ermittlung des mittleren Korndurchmessers* bzw. des Kernquerschnitts[1]) wurde an Schliffen der unteren Probe vorgenommen. Bei Kupfer trat eine sehr starke Zwillingsbildung auf. Ein Zwilling wurde als zwei Körner ausgezählt. Dagegen zeigte das Kruppsche Weicheisen diese Erscheinung nicht.

Versuchsergebnisse.

1. Versuche mit Aluminium. Mit den so ausgeglühten Proben wurde eine Versuchsreihe über Entfestigung bei 300° C ausgeführt. Die Versuche an Aluminium führten nicht zu genügend genauen Ergebnissen, da die maximal erzielte Verfestigung nur neun Fallhärteeinheiten bei einem Stauchgrad von ungefähr 16% betrug.

2. Versuche mit Elektrolytkupfer. Als Material für weitere Versuche diente Elektrolytkupfer (K_1 und K_2). Das zunächst verwendete soll mit K_1 bezeichnet werden. Ehe die Kupferproben versuchsfertig waren, mußten alle Walzspannungen und Verfestigungen beseitigt werden. Deshalb wurden die Proben bei 500° C 1, $1^1/_2$, 2 und 3 Stunden ausgeglüht. Die Härte (H 5/250/30) von K_1 betrug

im Anlieferungszustand	54,3 kg/mm²
nach 1 Stunde Ausglühen bei 500° C im Argonstrom . .	51,0 „
„ $1^1/_2$ Stunden „ „ 500° C „ „ . .	48,1 „
„ 2 „ „ „ 500° C „ „ . .	47,1 „
„ 3 „ „ „ 500° C „ „ . .	47,1 „

Daraus geht hervor, daß eine zweistündige Glühung von K_1 genügt, um die im Anlieferungszustand vorhandene Verfestigung zu beseitigen.

Es wurde zunächst noch die Fallhärteprüfung an ausgeglühten, ungestauchten Kupferproben (Kupfer K_1) bei Temperaturen zwischen 225 und 350° C vorgenommen. Die so ermittelten Fallhärten sollen für einen größeren Temperaturbereich den Endwert angeben, dem die Härtewerte bei der Entfestigung bei diesen Temperaturen zustreben. Die Entfestigungsgeschwindigkeit bei 350 und 325° (Fig. 2) ist noch sehr groß. Es wurden deshalb Versuche mit Kupfer K_1 bei tieferen Temperaturen angestellt, wo besonders der Anfang der Kurven genauer erfaßt werden kann.

Betrachten wir zuerst das Versuchsergebnis von 300° C (Fig. 3). Nach 20 Minuten ist sowohl bei der Fallhärte als auch bei der Brinellhärtekurve vollkommene Entfestigung eingetreten. Der Verlauf der Kurven in Fig. 3 zeigt noch nichts Außergewöhnliches.

---

[1]) F. Sauerwald, Lehrbuch der Metallkunde. S. 51. Berlin, Springer, 1929.

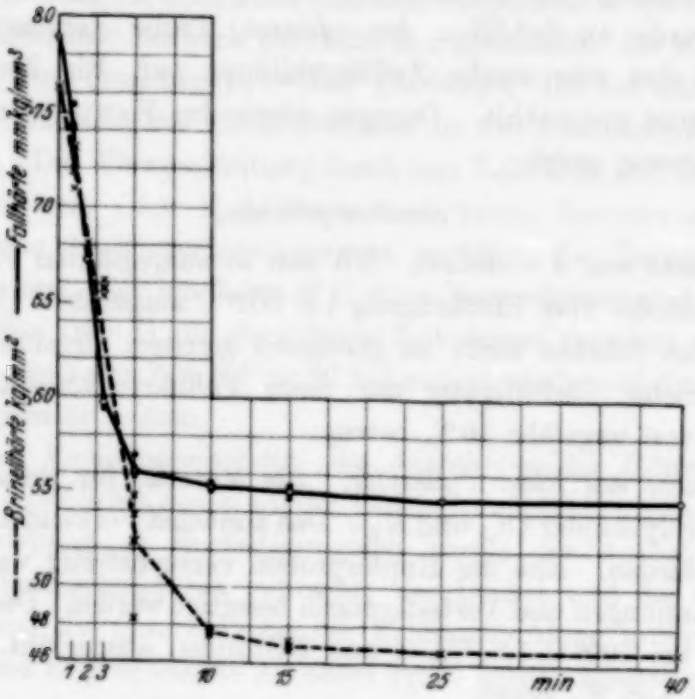


Fig. 2.
Entfestigung von Kupfer K_1 bei 325°.

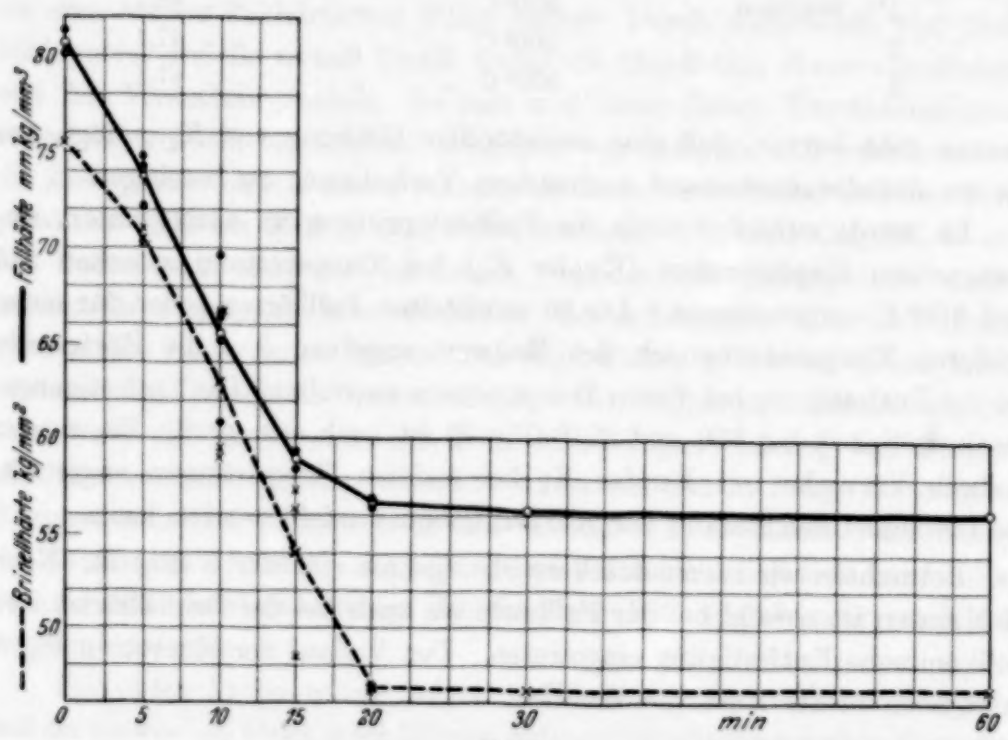


Fig. 3.
Entfestigung von Kupfer K_1 bei 300°.

Bei 275° C (Fig. 4) tritt nach 30 Minuten ein schwach ausgeprägter Wendepunkt auf; bei der Brinellkurve tritt diese Erscheinung noch sehr viel undeutlicher hervor. Hier ist zum ersten Male gleichzeitig mit der Entfestigung die Kristallisation untersucht worden. Die Kristallisationskurve zeigt nach einem Minimum des mittleren Korndurchmessers bei etwa

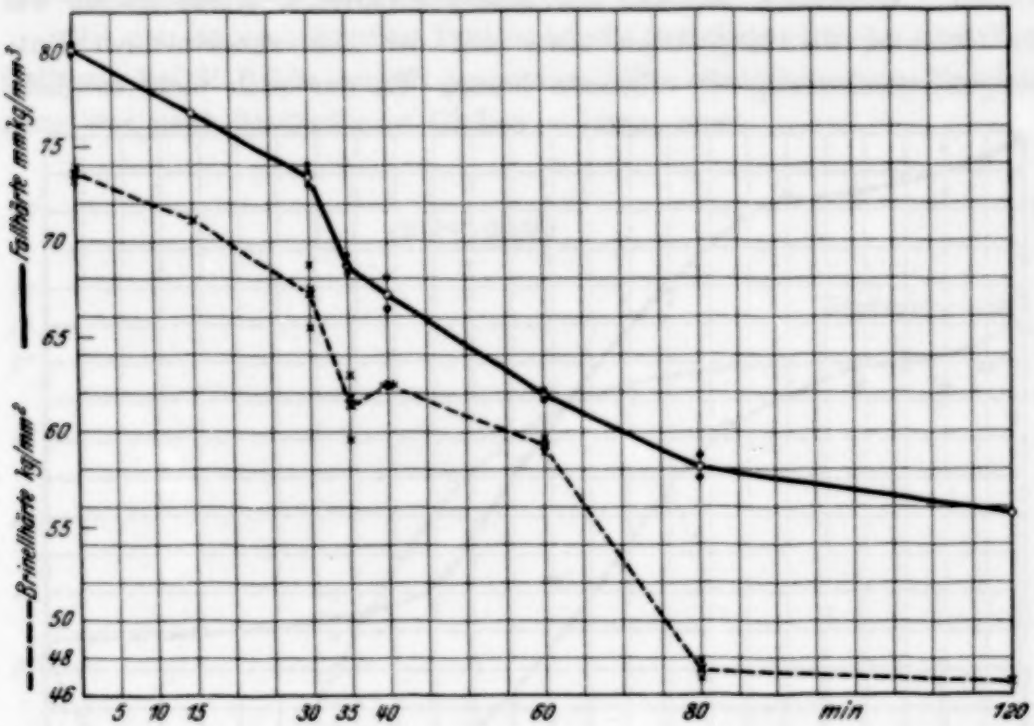


Fig. 4.
Entfestigung von Kupfer K_1 bei 275°.

30 Minuten ein stärkeres Anwachsen der Kristallisation. Infolge der natürlichen Streuungen der Korngröße zeigen die Einzelzählungen ziemlich erhebliche Schwankungen. Trotzdem scheint bemerkenswert, daß vom Zeitpunkt der deutlichen Rekristallisation an auch die Entfestigung schneller zunimmt.

Fig. 5 gibt die erste Reihe der Versuchsergebnisse, die bei 250° C ermittelt wurden, wieder. Hier ist nun sehr deutlich ein Wendepunkt in der Kurve zu beobachten.

Bei einer zweiten Reihe trat die Entfestigung erst erheblich später auf, trotz des genau identischen Untersuchungsverfahrens. Es wurde vermutet, daß Härteunterschiede des Materials nach dem normalisierenden Glühen die Ursache sein könnten. Deshalb wurde auf der Unterseite der letzten Probe, mit der die Fallhärtebestimmung vorgenommen wurde, *vor* dem Versuch die Brinellhärte bestimmt. Unterschiede

in ausgeglühtem Material waren nicht festzustellen. Dieser Umstand des gleichmäßigen Verhaltens von Brinell- und Fallhärten läßt darauf schließen, daß an dem widersprechenden Ergebnis nicht etwa die Härtebestimmung Schuld ist. Die Ergebnisse lassen vermuten, daß geringe, schon erfaßbare Faktoren den Entfestigungsvorgang wesentlich beeinflussen können. Wesentlich ist, daß die zuletzt erhaltenen Werte ebenso wie die früheren, die Möglichkeit einer mit der Zeit zunehmenden Entfestigungsgeschwindigkeit erkennen lassen. Es war auch nicht möglich,

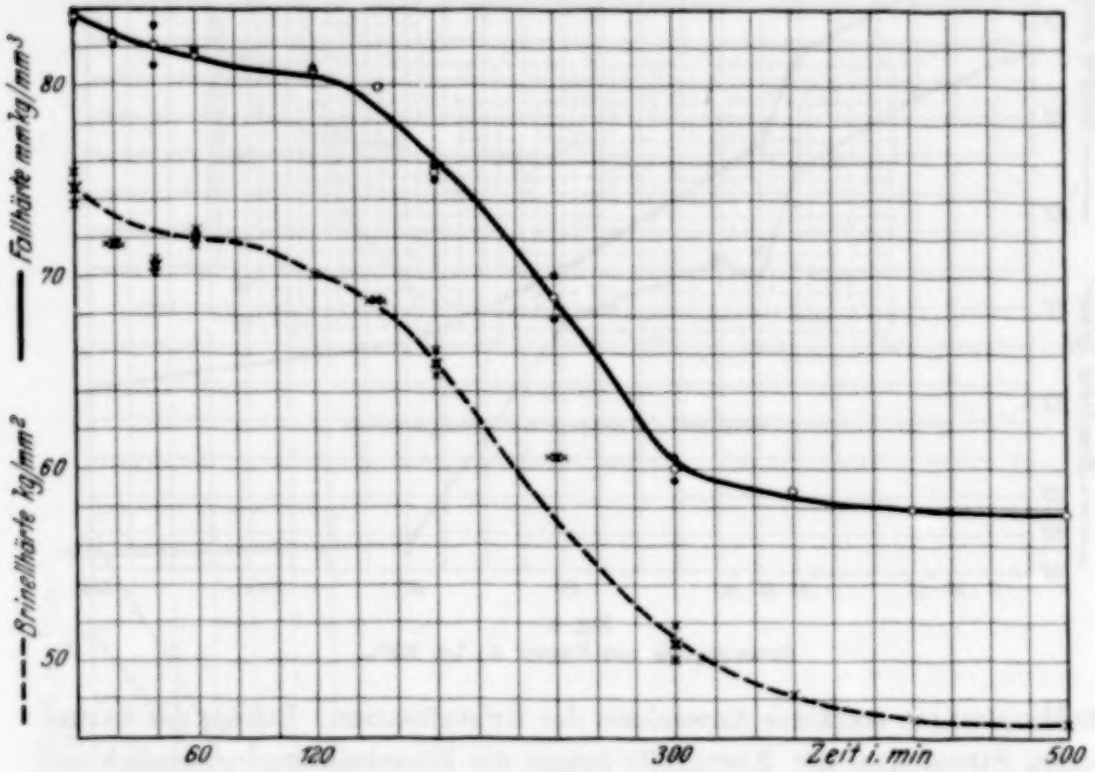


Fig. 5.
Entfestigung von Kupfer K_1 bei 250°.

andere diesbezügliche Untersuchungen darüber anzustellen, da es die letzten zehn Proben des Materials K_1 waren, bei denen die hohen Härtewerte auftraten.

Die Proben, die zur aufgetragenen Kurve mit dem Wendepunkt bei 150 Minuten gehören, wurden benutzt, um die dazugehörige Kristallisation (Fig. 6) zu untersuchen. Das stärkere Kornwachstum beginnt etwa ab 120 Minuten, wo auch die Entfestigungsgeschwindigkeit größer wird.

Zu weiteren Versuchen stand ein härteres Material K_2 (auch Elektrolytkupfer) zur Verfügung. Im Anlieferungszustand betrug die Härte H 5/250/30 51,9 und 53,8 kg/mm².

Die Glühversuche ergaben nach:

1 Stunde	Ausglühen	bei 500° C	im Argonstrom	49,7	kg/mm²
2 Stunden	„	„ 500° C	„ „	48,2	„
3 „	„	„ 500° C	„ „	48,2	„

Es genügte auch hier eine zweistündige Glühung, um die im Anlieferungszustand vorhandenen Verfestigungen zu beseitigen.

Mit den so vorbereiteten Proben wurde eine Versuchsreihe über Entfestigung bei 250° C in Angriff genommen. Nur eine sehr geringe Entfestigung war nach 24stündigem Glühen wahrzunehmen.

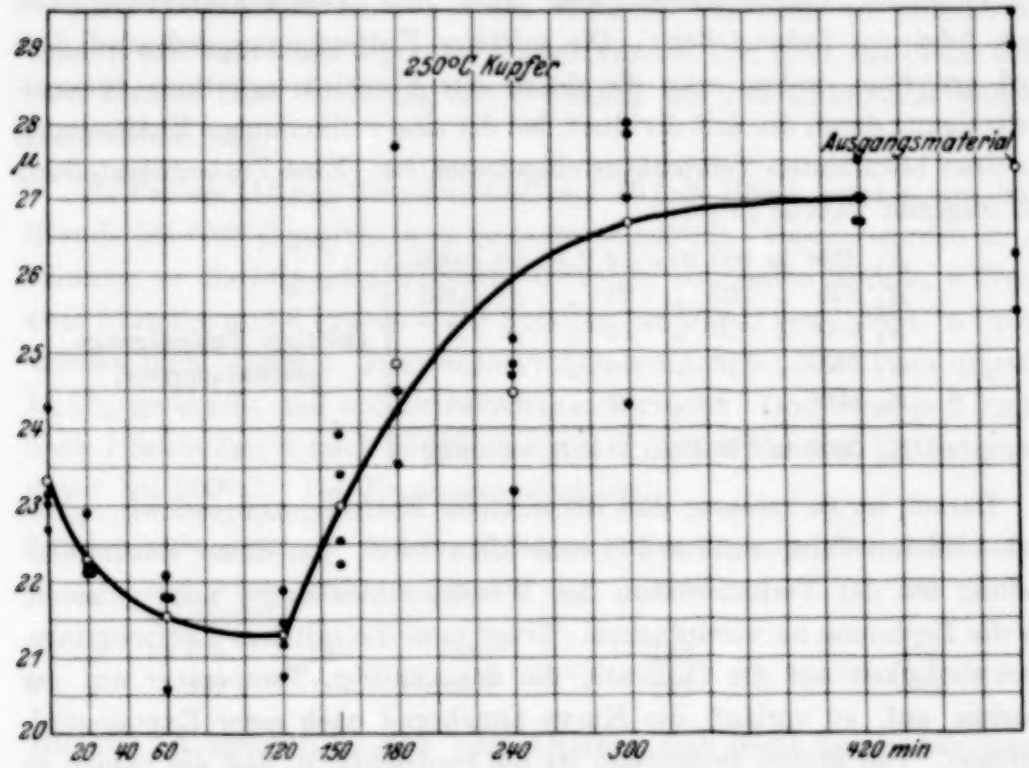


Fig. 6.
Änderung des Korndurchmessers bei der Rekristallisation von Kupfer K_1 bei 250°.

Die Versuche bei dieser Temperatur wurden abgebrochen und eine Versuchsreihe bei 275° C begonnen. Entsprechend der höher gewählten Temperatur geht die Verfestigung in der Zeiteinheit schneller zurück: nach 24 Stunden 6 Fallhärten und nach 48 Stunden schon 21 Fallhärten. Es hat demnach den Anschein, als ob eine Beschleunigung der Entfestigungsgeschwindigkeit nach 24 Stunden eingetreten wäre. Da dieselbe bei dieser Temperatur noch sehr klein ist und nach sehr langen Zeiten eine geringe Änderung des Formänderungswiderstandes eintritt, wurde auch diese Versuchstemperatur verlassen.

Besseren Aufschluß bringt nun die Versuchsreihe, die bei 300° C ebenfalls mit Material K_2 ausgeführt wurde. Infolge der nicht allzulangen Versuchszeiten konnten die einzelnen Punkte mit mehr Werten belegt werden, um dadurch ein möglichst genaues und sicheres Bild des Verlaufes des Kurvenzuges zu bekommen. Diese Fallhärtekurve zeigt besonders deutlich einen Wendepunkt bei 180 Minuten, weshalb diese ausgezeichnete und wichtige Erscheinung durch viele Versuche fixiert wurde. Bei der Brinellhärtekurve liegt der Wendepunkt etwa in demselben Zeitintervall.

Im Rückblick ist über die mittlere Entfestigungsgeschwindigkeit der einzelnen Versuchsreihen und über ihre Temperaturabhängigkeit noch folgendes festzustellen: Die mittlere Entfestigungsgeschwindigkeit wird errechnet, indem man die durch das Stauchen erhaltene Gesamtverfestigung durch die Zeit dividiert, bei der eine vollkommene Entfestigung bei einer bestimmten Temperatur eingetreten ist. Eine Zusammenstellung soll folgende Tabelle geben:

K_1	250°	in 360	Min.	24	F. H.	= 0,066
K_1	275	„ 120	„	23	„	= 0,192
K_1	300	„ 20	„	24	„	= 1,2
K_1	325	„ 15	„	24	„	= 1,6
K_1	350	„ 5	„	27	„	= 5,4
K_2	300°	in 720	Min.	23	F. H.	= 0,032

(mittlere Entfestigungsgeschwindigkeit)

Daraus ist zu ersehen, daß die mittlere Entfestigungsgeschwindigkeit nach niederen Temperaturen hin sehr klein wird. Bei dieser Zusammenstellung ist das Vorhandensein des Wendepunktes außer acht gelassen, um die Rechnung zu vereinfachen. Trägt man die mittlere Entfestigungsgeschwindigkeit auf der Ordinate, die dazugehörige Temperatur auf der Abszisse auf, so verläuft die Kurve annähernd nach einer Exponentialfunktion. Von großer Bedeutung ist die Beobachtung, daß die beiden so ähnlichen Materialien K_1 und K_2 sich bei recht verschiedenen Temperaturen entfestigen, so daß offenbar kleine Beimengungen und andere Nebenumstände eine große Rolle spielen. Trägt man die Entfestigung und die Entfestigungszeit prozentisch auf, so zeigt sich, daß trotzdem alle Kurven ihren individuellen Charakter behalten.

3. Versuche mit C-armem Weicheisen. Nach diesen Versuchen an Elektrolytkupfer wurden Entfestigungsversuche mit Eisen vorgenommen. Als solches diente ein Weicheisen mit 0,029% C. Durch verschieden langes Ausglühen mußte die Zeit bestimmt werden, bei der die Walzspannung und Verfestigung beseitigt werden konnte. Die Ausglühtemperatur betrug 650° C.

Härte im Ausgangszustand H 5/250/30	95,2 kg/mm²
Nach halbstündiger Glühung bei 650° C	83,0 „
Nach einstündiger Glühung bei 650° C	82,1 „
Nach zweistündiger Glühung bei 650° C	83,0 „

Es genügte also halbstündiges Ausglühen, um die Proben spannungsfrei zum Versuch verwenden zu können. Wie in einer anderen Untersuchung festgestellt wurde, wird das Weicheisen durch Abschrecken von 550 bis 600° C um ~ 8 Brinelleinheiten härter. An den Zeitkurven für die Brinellhärten bringt dieser konstante Betrag keine Änderung hervor.

Die Möglichkeit eines anderen Effektes war noch zu untersuchen, ehe mit den Versuchen begonnen werden konnte, und zwar war es der denkbare Einfluß einer Änderung des C-Gehalts des α-Mischkristalls während der Entfestigung.

24 Proben (13 mm Durchmesser und 10 mm Höhe) wurden eine halbe Stunde bei 650° C geglüht und langsam abgekühlt. Davon wurden in Anlehnung an die folgenden Versuche 6 Proben eine halbe Stunde, 6 Proben zwei Stunden und 6 Proben sechs Stunden bei 500° C ausgeglüht. 6 Proben wurden nicht geglüht. Sämtliche Proben wurden bei 500° C um ungefähr 14,5% gestaucht und auf Brinellhärte untersucht. Und zwar je 2 Proben nach 7 Sekunden, 2 nach 15 Minuten und 2 nach 6 Stunden Entfestigungsdauer bei 500° C. Die Ergebnisse sind bei:

6 Proben nicht geglüht			6 Proben ½ Std.	6 Proben 2 Std.	6 Proben 6 Std. bei 500°
2 „	nach 7 Sek. H 5/250/30	157	155	159	155
2 „	15 Min.	144	140	138	136
2 „	6 Std.	135	136	136	133

Hieraus ist ersichtlich, daß eine Alterung sich nicht bemerkbar macht, da die Härten unabhängig von der Dauer der vor der Deformation vorgenommenen Glühung bei 500° sind und somit der C-Gehalt des α-Mischkristalls dem Gleichgewicht entspricht.

Die Oxydationsbehinderung durch Bestreichen der Proben mit Bariumchlorid (S. 514) hatte Erfolg bei den orientierenden Versuchen, die bei 580° C (Stauchgrad 12,2%), 560, 550 (Stauchgrad 12,1%) und 540° C (Stauchgrad 12,1%) angestellt wurden. Die Fall- und Brinellhärten sind für 580 und 550° in Fig. 7 und 8 eingezeichnet. Eine vollkommene Entfestigung wurde nur bei 580° und 560 erzielt, und zwar bei 560° in etwa 15 Stunden. Bei 540° betrug die Brinellhärte nach dieser Zeit noch 121. Ein Wendepunkt ist nicht vorhanden.

Die Kristallisation ist beispielsweise für 500° in Fig. 9 wiedergegeben. Von 300 Minuten an fällt es auf, daß die Werte große Unterschiede aufweisen, die bei größerem Korn immer krasser werden. Dies rührt offenbar

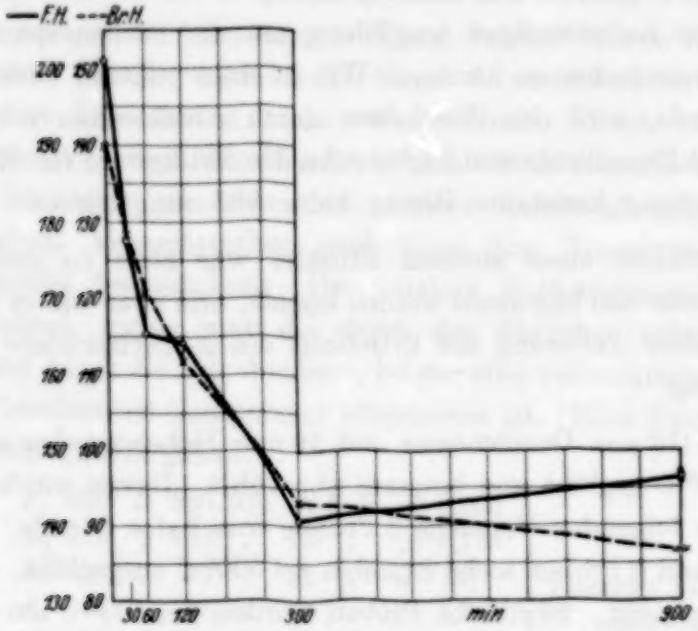


Fig. 7.
Entfestigung von Weicheisen bei 580°.

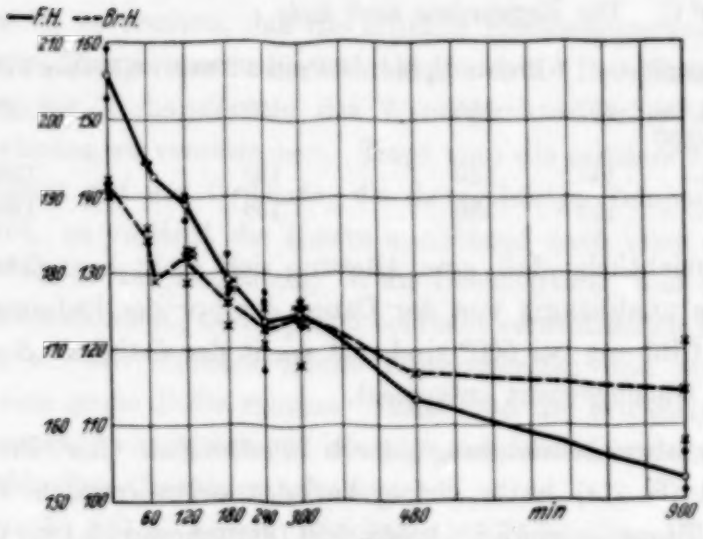


Fig. 8.
Entfestigung von Weicheisen bei 550°.

her vom Unterschied des Verformungsgrades in verschiedenen Zonen. Bemerkenswert ist, daß das erhebliche Kornwachstum auftritt, während die Entfestigung sich nur langsam und unvollständig vollzieht.

Bisherige Arbeiten über Entfestigung.

Über den zeitlichen Verlauf der Entfestigung liegen bis jetzt wohl nur technologische Versuche vor. Dabei wurden die zu untersuchenden Materialien bei Raumtemperatur verformt, dann angelassen und verschieden

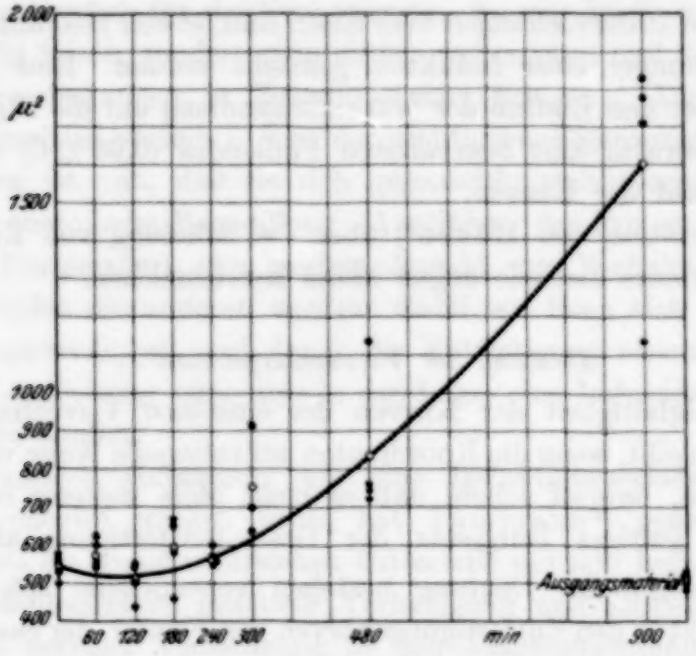


Fig. 9.
Änderung des Kernquerschnitts bei Rekristallisation von Weicheisen bei 550°.

lange ausgeglüht. Strukturänderungen, die dabei auftraten, wurden ebenfalls berücksichtigt. Es sollen im folgenden solche Arbeiten genannt werden, die insbesondere zur Frage des Auftretens einer Induktionsperiode bei der Entfestigung einen Beitrag liefern können.

Eine solche Arbeit liegt von Grard[1]) vor. Die Versuche über die Entfestigung von Patronenmessing 67/33 lassen bei der Festigkeits-Zeitkurve einen Wendepunkt vermuten.

Dagegen widersprechen ähnliche Versuche von Martens und le Chatelier[2]) an Kupfer denen von Grard. Ein Wendepunkt der Entfestigungskurven ist nicht aufzufinden.

Wichtig ist eine Arbeit von Bohner[3]), der die Zugfestigkeits- und Leitfähigkeitsänderung hartgezogener Drähte an Kupfer (99,95%) und Legierungen unter dem Einfluß kurzzeitiger Erwärmung untersuchte.

---

[1]) Metallurgie **8**, 651, 1910.
[2]) W. Müller, Metall u. Erz 1913, S. 219, Heft 8.
[3]) H. Bohner, ZS. f. Metallkde. **20**, 132, 1928.

Für die eigene Arbeit ist es von besonderem Interesse, daß seine Ergebnisse von Kupfer, dessen Festigkeits-Zeitkurve bei 430 und 325° C (vgl. 350 und 325° C der eigenen Versuchsergebnisse), keine Abnormität zeigen. Nach niederen Temperaturen hin weisen sie aber Andeutungen über das Auftreten des Wendepunktes auf.

Bei solchen Untersuchungen über Eisen sind, soweit bekannt, in keinem Falle Beobachtungen einer Induktion gemacht worden. Eine Arbeit von Goerens[1]) über den Einfluß der Wärmebehandlung auf die Eigenschaften bei Raumtemperatur kalt bearbeiteten Flußeisens (0,08% C) zeigt einen normalen Verlauf der Kurven.

Die Dissertation von Haase[2]) über die Erholung von Einkristallen st leider für unsere Betrachtungen kaum heranzuziehen.

Deutung der Versuchsergebnisse

Die Mannigfaltigkeit der Kurven der einzelnen Versuchsreihen, die auch erhalten bleibt, wenn die Koordinaten auf rationelle Weise vergleichbar gewählt werden, beweist schon, daß es nicht ohne weiteres möglich ist, ein allgemein gültiges Zeitgesetz der Gesamtentfestigung aufzustellen.

Für die allgemeine Deutung bestehen verschiedene Möglichkeiten; den Wendepunkt in den Entfestigungskurven von Kupfer, der das Maximum der Entfestigungsgeschwindigkeit darstellt, kann man erstens auf die Überlagerung von zwei Vorgängen zurückführen. Es sind dies die Kristallerholung und die Entfestigung durch Rekristallisation. Diese beiden Vorgänge konnten im Verlauf der Untersuchung nicht genauer getrennt erfaßt werden. Aus dem Vergleich der Kurven für Entfestigung und Rekristallisation wird es immerhin nahegelegt, daß die Erhöhung der Entfestigungsgeschwindigkeit auf die mit der Zeit stärker einsetzende Rekristallisation zurückzuführen ist. Mit der Wirksamkeit beider Faktoren ist ferner die Tatsache in Einklang zu bringen, daß der Wendepunkt bei den tieferen Temperaturen auftritt. Bei diesen Temperaturen geht die Rekristallisationsgeschwindigkeit schneller zurück als die Erholungsgeschwindigkeit, so daß beide von ähnlicher Größenordnung werden.

Wenn sich nach weiteren eingehenderen Versuchen herausstellen sollte, daß sich die Induktionsperiode auf die gleichzeitig mit der Gesamtentfestigung zusammen verlaufende Kristallisation nicht zurückführen ließe und dadurch die bereits oben ausgeführte Deutung hinfällig würde,

---

[1]) P. Goerens, Ferrum 1913, S. 220.
[2]) O. Haase, Dissertation Berlin 1924.

was jedoch wenig wahrscheinlich ist, so müßte man *nur* die Kristallerholung für die Vorgänge verantwortlich machen. Unter Umständen ist es möglich, die Theorie der Verhakungen von Dehlinger[1]) hier heranzuziehen, allerdings müßte sie modifiziert werden.

Dehlinger machte — wenigstens bisher — die Gitterverhakungen nicht verantwortlich für die Verfestigung. So eng dürfte man hier diesen Begriff nicht fassen, sondern man müßte weitergehen und die Verfestigung mit Gitterverhakungen in Zusammenhang bringen. Diese Auffassung erscheint durchaus plausibel. Eine der wichtigsten Eigenschaften der Gitterverhakungen ist nun, daß sie sich gegenseitig stabilisieren. Wenn nun durch die thermische Behandlung (Ausglühen der Proben bei einer bestimmten Temperatur) eine gewisse Anzahl von Verhakungen aufgelöst werden, werden die anderen weniger stabil, sie lösen sich auch auf, ihre Lösungsgeschwindigkeit und damit die Entfestigung nimmt mit der Zeit zu. Diese Auffassung wäre also in der Lage, eine Induktion bei der Entfestigung zu deuten.

Eine andere Auffassung, wie eine Induktionsperiode der Kristallerholung gedeutet werden kann, hat Tammann[2]) genannt. Danach gehen zuerst die wenig zahlreichen Gitterteile mit sehr hoher Verfestigung, dann die zahlreicheren mittlerer Verfestigung und schließlich die wenig zahlreichen geringer Verfestigung in den Ausgangszustand zurück. Von einem bestimmten zahlenmäßigen Verhältnis der verschieden verfestigten Bereiche an ist in der Tat eine Induktion zu erwarten. Endgültige weitere Aufschlüsse über die verschiedenartigen Erscheinungen können nur durch neue eingehende Untersuchungen erwartet werden, die bereits im Gange sind.

Breslau, Technische Hochschule.

---

[1]) U. Dehlinger, Ann. d. Phys. (5) **2**, 749, 1929.
[2]) G. Tammann, ZS. f. Elektrochem. **37**. 534, 1931.

Elektrische Eigenschaften von gedehntem Gummi.

Von **A. Gemant** in Berlin.

Mit 10 Abbildungen.

1. Fragestellung, 2. Messung von Durchschlagswerten, 3. Porositätsmessungen, 4. Messung der dielektrischen Verluste und der Ableitung, 5. Zeitkurven der Durchschlagsfeldstärke, 6. Zusammenfassung.

1. Fragestellung. Es ist von Interesse zu erfahren, ob die wesentlichsten elektrischen Eigenschaften der Isolierstoffe von ihrer gleichzeitigen mechanischen Beanspruchung beeinflußt werden. Als wesentliche elektrische Eigenschaften kommen in erster Linie die Durchschlagsfestigkeit und die dielektrischen Verluste in Frage. Die gestellte Frage dürfte theoretisch wie praktisch wichtig sein. Theoretisch gewährt ihre Beantwortung einen Einblick in die inneren elektrischen Vorgänge, praktisch kommt es aber sehr oft vor, daß die Isolierstoffe zu gleicher Zeit elektrisch und mechanisch beansprucht werden.

Der ganze Fragenkomplex zerfällt offenbar in zwei Teile. Erstens läßt es sich nämlich denken, daß bei einer mechanischen Beanspruchung und bei einer damit einhergehenden Orientierung der Moleküle eine Verbesserung der elektrischen Eigenschaften auftritt. Zweitens ist es aber möglich, daß mechanische und elektrische Beanspruchung irgendwie einem Äquivalenzgesetz folgen, derart, daß die eine teilweise die andere ersetzen kann, daß also z. B. ein mechanisch beanspruchtes Stück bei geringerer elektrischer Spannung durchschlägt als das unbeanspruchte. Da die zwei Möglichkeiten einander offenbar entgegenwirken, so dürfte es jedenfalls nicht einfach sein, sie gesondert experimentell zu untersuchen. Vielleicht dürfte vorliegende Arbeit einen ersten Beitrag zum genannten Fragenkomplex liefern.

Wir wählten als Untersuchungsobjekt vulkanisiertes Gummi. Es wäre zwar interessanter gewesen, Rohkautschuk zu wählen, jedoch läßt sich dieser nur schwer in Proben herstellen, welche elektrisch einwandfrei beansprucht werden können. Vulkanisiertes Gummi erfüllt dagegen diese Bedingung und läßt sich außerdem in einfachster Weise und reproduzierbar mechanisch beanspruchen, nämlich dehnen. Unsere speziellere Frage lautet also folgendermaßen: Wie verändern sich die wesentlichsten elektrischen Eigenschaften von Gummi durch gleichzeitige Dehnung, ist das gedehnte Gummi elektrisch besser oder schlechter als das ungedehnte?

Unseres Wissens ist bisher nur die Änderung der Dielektrizitätskonstante mit der Dehnung untersucht worden[1]).

Nun ist es eine bekannte Tatsache, daß die schädliche Ozonwirkung, welche die elektrische Beanspruchung begleitet, beim gedehnten Gummi wesentlich stärker zur Geltung kommt, als beim ungedehnten. Und zwar nimmt man allgemein an, daß durch die Ozonwirkung eine oberflächliche Schutzschicht sich ausbildet, welche das weitere Fortschreiten des Ozons verhindert. In gedehntem Zustande reißt diese Schutzschicht fortwährend ein, so daß das Ozon viel tiefer eindringen kann. Um sich von dieser sekundären Erscheinung einigermaßen loszumachen, war es Vorbedingung, die Beanspruchungen nur auf kurze Zeiten zu beschränken. Und zwar beliefen sich die Beanspruchungszeiten in unseren Versuchen auf nicht mehr als 1 Minute, obwohl natürlich auch schon während der ersten Minute eine Ozonwirkung vorhanden ist und die Versuchsergebnisse in bestimmter Weise verändern wird. Man darf diesen Gesichtspunkt nicht aus den Augen verlieren.

Das Ergebnis unserer Versuche sei kurz vorausgeschickt. Es hat sich gezeigt, daß unter bestimmten Bedingungen die elektrische Festigkeit des gedehnten Gummis höher liegt als die des unbehandelten. Dieses Ergebnis ist einigermaßen überraschend, da man an und für sich durch bloße Überlegung eher das Umgekehrte erwarten könnte. Es hat sich aber durch eine große Zahl von Versuchen bestätigen lassen. Es liegt offenbar der erste der eingangs genannten beiden Fälle vor. Jedoch ist es wahrscheinlich, daß das Innere des Gummis durch die Dehnung elektrisch *nicht* verbessert wird. Es handelt sich vielmehr um eine bestimmte Verbesserung der *Oberflächenbeschaffenheit* des Gummis durch die Dehnung. Die nunmehr folgenden Versuche sollen dieses Ergebnis ausführlicher zeigen[2]).

Zur Verwendung kam füllstofffreies Paragummi von etwa folgender Zusammensetzung: 95% heller Crepe, 3% Zinkoxyd, 1% Schwefel und 1% Beschleuniger und Alterungsschutzmittel. Die Versuchsstücke waren dünne Platten vom Stärkebereich 0,2 bis 0,6 mm. Die Vulkanisationstemperatur betrug 143° C, die Vulkanisationszeit etwa 20 Minuten.

2. Messung von Durchschlagswerten. Die beste Übersicht liefern Durchschlagsfeldstärken, wie sie bei normaler Spannungssteigerung (etwa 1 kV/sec) gefunden werden. Über die Methodik sei folgendes vorausgeschickt. Es kamen meist längere Streifen des Paragummituches von etwa 6 bis 10 cm

[1]) L. Schiller, Dissertation Leipzig 1911.

[2]) Die Versuche habe ich während meiner Tätigkeit beim Siemens-Schuckert-Kabelwerk ausgeführt.

Breite zur Verwendung. Die Streifen waren an beiden Enden in Metallhaltern eingeklemmt. Die eine Klammer wurde festgehalten, die andere entweder direkt oder über eine horizontale Rolle mit Gewichten belastet, im letzteren Falle lag ein Teil des gedehnten Streifens wagerecht. Die Längsdehnung betrug meistens 300%, die Dicke nahm dementsprechend um 30 bis 50% ab. Die Stärkenmessung erfolgte jeweils mit einem Zeiss-schen Schraubenmikrometer von 0,01 mm Ablesemöglichkeit.

Die Art der verwendeten Elektroden war eine verschiedene, jedoch konnte zwischen ihnen kein Unterschied in der Wirkung festgestellt werden. Meistens befand sich unter dem horizontalen Teil des Gummistreifens eine Plattenelektrode und oben eine Kugelelektrode von 1 cm Durchmesser oder eine pilzförmige Elektrode mit 2,5 cm^2 aufliegender Fläche. Die oberen Elektroden waren in diesem Falle durch mäßige Gewichtsbelastung aufgedrückt. Oder es kamen zwei gegenüberliegende Kugelelektroden von 3 cm Durchmesser zur Anwendung, welche durch Federkraft zusammengehalten wurden. Am einwandfreiesten war wohl die Anordnung zweier Kugelkalotten von etwa 5 cm Krümmungsradius, deren Abstand durch Mikrometerschraube einstellbar und ablesbar war. Im letzteren Falle war die Einhaltung eines bestimmten Abstandes am ehesten gewährleistet. Die Messung der Spannung geschah meistens mittels eines statischen Voltmeters und eines Spannungsteilers aus hochohmigem Flüssigkeitswiderstand.

Wir geben zuerst einige Zahlen mit 50 periodiger Wechselspannung. Die Versuche dieses Abschnittes sind hauptsächlich mit einer einheitlichen Gummiqualität (Sorte A) verschiedener Stärke ausgeführt worden. Die folgenden Zahlen beziehen sich auf Messungen in Luft von Atmosphärendruck.

Tabelle 1.

Behandlungsart	Stärke mm	Durchschlagsfeldstärke in kV_{eff}/mm
Ungedehnt	0,22	38
Dasselbe gedehnt	0,12	53
Ungedehnt	0,44	41
Dasselbe gedehnt	0,19	59
Ungedehnt	0,70	34
Dasselbe gedehnt	0,35	52

Wie ersichtlich, beträgt die durchschnittliche Erhöhung (jede der angeführten Zahlen ist an sich schon ein Mittelwert aus mehreren Messungen) 46 %. Nun zeigt aber sofort folgender Versuch, daß der Unterschied zwischen gedehnten und ungedehnten Proben wegfällt, sobald man unter Öl arbeitet. Es wurde dünnflüssiges Transformatorenöl zu diesem Zwecke verwendet.

Nach Lagern in diesem Öl während 24 Stunden quollen die Gummiproben beträchtlich an, während der Versuchszeit konnte jedoch keine Spur einer Dickenänderung festgestellt werden. Die Versuchszahlen gibt Tabelle 2. Der Unterschied ist hier jedenfalls unbedeutend.

Tabelle 2.

Behandlungsart	Stärke mm	Durchschlagsfeldstärke in kV_{eff}/mm
Ungedehnt	0,23	58
Dasselbe gedehnt	0,13	59
Ungedehnt	0,40	57
Dasselbe gedehnt	0,19	63

Einem Einwand mußten wir hier sofort begegnen. Man könnte nämlich denken, daß es sich bloß um den bekannten Dickeneffekt handelt, wonach die Festigkeit mit abnehmender Stärke zunimmt. Aber schon aus Tabelle 1 ist zu ersehen, daß z. B. die erste und die vierte Messung einen deutlichen Unterschied ergeben, obwohl sie sich auf gleiche Stärken (etwa 0,2 mm) beziehen. Davon unabhängig haben wir aber den Feldstärkenunterschied zwischen einer und zwei Lagen ungedehnten Materials festgestellt. Es ergab sich, wie aus Tabelle 3 ersichtlich, daß der Unterschied bei einem Abstandsverhältnis 1 : 2 etwa 12% beträgt, so daß für den Dehnungseffekt nach Tabelle 1 immer noch 34% übrigbleiben.

Tabelle 3.

Umgebung	Lagenzahl	Stärke mm	Durchschlagsfeldstärke in kV_{eff}/mm
Luft	1 (Sorte B)	0,26	28
„	2 „ „	0,51	25
Öl	1 (Sorte A)	0,22	65
„	2 „ „	0,43	58

In dieser Meßreihe kam außer der vorhin genannten Qualität A eine zweite elektrisch nicht so hochwertige Qualität (Sorte B) zur Anwendung. Der Unterschied dürfte wohl in geringen Verschiedenheiten der Vulkanisationsbedingungen liegen, welche bekanntlich sehr viel ausmachen.

Die bisherigen Versuche lassen es nicht erkennen, ob die Verbesserung bei zunehmender Dehnung etwa sprungweise einsetzt oder allmählich auftritt. Folgende Versuchsreihe zeigt, daß der zweite Fall vorliegt. Sie bezieht sich auf eine Lage von Sorte A.

Wie ersichtlich, erfolgt die zunehmende Verbesserung stetig mit zunehmender Dehnung.

Tabelle 4.

Stärke mm	Durchschlagsfeldstärke in kV_{eff}/mm	Stärke mm	Durchschlagsfeldstärke in kV_{eff}/mm
0,24	34	0,16	50
0,21	37	0,14	53
0,18	45	0,12	55

Außer Wechselspannung sind analoge Versuche mit Gleich- und Stoßspannung ausgeführt worden. Das Ergebnis mit Gleichspannung gibt folgende Tabelle 5 (in Luft).

Tabelle 5.

Behandlungsart	Stärke mm	Durchschlagsfeldstärke in kV/mm
Ungedehnt	0,23	89
Dasselbe gedehnt	0,12	89
Ungedehnt	0,42	91
Dasselbe gedehnt	0,26	96

Die Zahlen entsprechen ungefähr den Maximalwerten der Tabelle 2. Eine Verbesserung durch die Dehnung ist hier auch nicht vorhanden. Die Versuche mit Stoßspannung gibt Tabelle 6 (in Luft).

Tabelle 6.

Behandlungsart	Stärke mm	Durchschlagsfeldstärke in kV/mm
Ungedehnt	0,23	91
Dasselbe gedehnt	0,12	106
Ungedehnt	0,49	100
Dasselbe gedehnt	0,30	106

Die Werte liegen etwas höher als für Gleichspannung. Der geringe Unterschied zwischen gedehnten und ungedehnten Proben entspricht etwa dem Dickeneffekt.

Die Versuche ergaben also folgendes. Eine deutliche Verbesserung durch die Dehnung ist nur im Falle von Wechselspannung in Luft vorhanden, und zwar (bei normal gesteigerter Spannung) etwa 35%. Sowohl bei Gleichspannung wie auch unter Öl verschwindet der Effekt, und zwar entsprechen die Werte bei Gleichspannung und unter Öl den Zahlen des gedehnten Gummis (Wechselspannung in Luft). Daraus ist zu schließen, daß normalerweise im ungedehnten Zustande irgendein ungünstiger Umstand zur Geltung kommt, welcher ebenso durch Anwendung von Gleichspannung, wie durch Öl als Medium, wie auch durch Dehnung des Materials verschwindet.

3. Porositätsmessungen. Wir dachten zunächst daran, daß im ursprünglichen Gummi Poren im Innern vorhanden sind, welche bei der Dehnung abgeplattet und so in ihrer Wirkung abgeschwächt werden. Durch drei verschiedene Methoden versuchten wir die Poren nachzuweisen, jedoch mit vollständig negativem Ergebnis.

Die eine Methode bestand darin, daß das Material in einem geeigneten Kondensator in einer Wagner-Brücke auf seine Kapazität untersucht wurde. Der Meßkondensator befand sich unter einer Glocke, welche sodann evakuiert wurde. Wären im Innern Poren gewesen, so müßten sie sich im Vakuum ausdehnen und die beiden Belegungen um ein Geringes entfernen: die Kapazität hätte in diesem Falle entsprechend abnehmen müssen.

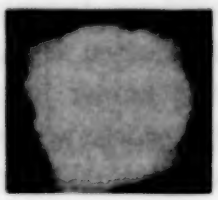


Fig. 1.
Elektrophotographie von ungedehntem Gummi.

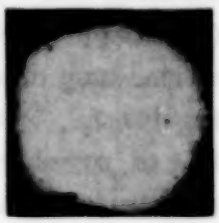


Fig. 2.
Elektrophotographie von gedehntem Gummi.

Die Kapazitätsmessung war auf $2^0/_{00}$ genau, dennoch konnte gar kein Unterschied nach dem Evakuieren gefunden werden.

Die andere Methode verwendete eine mechanische Vorrichtung. Mehrere Lagen des zu untersuchenden Gummis befanden sich unter einem Metallplättchen, welches an einem sehr dünnen, gespannten Draht aufgehängt war. Hebungen des Plättchens wurden mittels einer Vorrichtung, wie bei Hitzdrahtinstrumenten üblich, bedeutend vergrößert auf eine Skale übertragen. Die Apparatur wurde genau so evakuiert, wie vorhin der Meßkondensator, und hätte im Falle von Poren im Gummi einen Ausschlag geben sollen. Durch Eichung mittels eines Gummis bekannter Porosität wurde festgestellt, daß $1^0/_{00}$ Porengehalt einen Ausschlag von 0,5 mm bewirkte. Da jedoch überhaupt kein Ausschlag zu messen war, so muß die Porosität des Gummis zumindest unter $0{,}2^0/_{00}$ liegen.

Drittens versuchten wir das Vorhandensein von Poren elektrophotographisch nachzuweisen[1]). Diese Methode dürfte wohl die empfindlichste sein. Fig. 1 und 2 geben die Elektrophotographien wieder, Fig. 1 des ungedehnten und Fig. 2 des gedehnten Gummis (0,4 mm stark). Fig. 1 ist

[1]) A. Gemant, Elektrophotographie von Isolierstoffen. ZS. f. techn. Phys. **12**, 250, 1931.

bei 14,8 kV_{eff}, Fig. 2 bei 7,1 kV_{eff} gemacht worden (unter Wasser). Wie man sieht, weist Fig. 1 nicht die geringsten Spuren von Schwärzungen auf, obwohl das Material gut durchscheinend ist. Die gedehnte Probe zeigt einige Pünktchen, welche wahrscheinlich winzigen Rißstellen entsprechen.

Das Material ist jedenfalls als porenfrei zu bezeichnen und die Verbesserung durch Dehnung muß eine andere Ursache haben.

4. Messung der dielektrischen Verluste und der Ableitung. Der auffallende Unterschied im Dehnungseffekt zwischen Wechsel- und Gleichspannung ließ vermuten, daß vielleicht die dielektrischen Verluste bei der Dehnung abnehmen und daher auch die Durchschlagsfeldstärke zunimmt. Das wäre deshalb möglich, weil der Durchschlag höchstwahrscheinlich ein Wärmedurchschlag ist. Dafür spricht jedenfalls, daß die Elektrophotographien auch knapp vor dem Durchschlag keine Ionisationsspuren zeigen.

Zur Entscheidung dieser Frage haben wir Messungen der dielektrischen Verluste ausgeführt. Wir bedienten uns hierbei zweier Apparate. Der eine gestattete es, sowohl das ungedehnte wie das gedehnte Gummi mittels Quecksilberelektroden zu untersuchen. Das Gummi wird zwischen zwei ausgehöhlte Stahlelektroden gepreßt, worauf durch Hebung eines Quecksilberbehälters das Quecksilber in die Höhlungen einfließt. Die überaus schwierige Frage des Anliegens der Elektroden ist mittels dieser Konstruktion einigermaßen gelöst, wenn auch der Abschluß keinesfalls luftfrei ist. Die Anordnung dürfte also etwa zur Durchschlagsanordnung „Wechselspannung in Luft" in Analogie zu setzen sein. Die Meßergebnisse zeigt in Kurvenform Fig. 3, und zwar sowohl für das schwächere wie für das stärkere Material (Qualität B). Auf der Figur ist der Verlustwinkel in Abhängigkeit von der Feldstärke (in kV_{eff}/mm) dargestellt. Man sieht deutlich die Ionisationsknicke in der Gegend von 3 kV/mm, jedoch ganz auffallend ist es, daß die Verluste der gedehnten Proben geringer sind als die der ungedehnten. Die Verluste sind also tatsächlich infolge der Dehnung herabgesetzt.

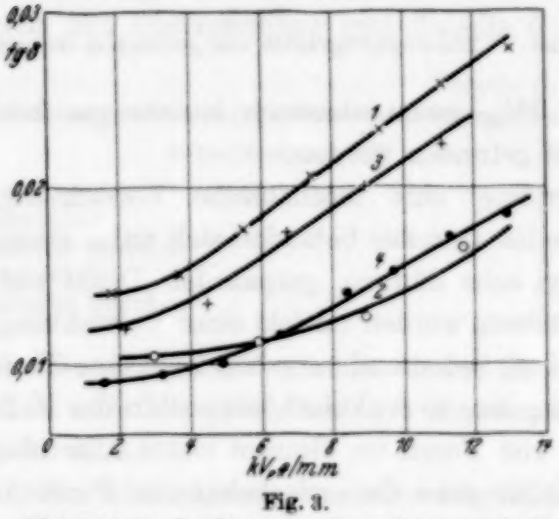


Fig. 3.
Dielektrische Verluste von Gummi im Quecksilbermeßkondensator.
1: 0,27 mm stark, ungedehnt. 2: Dasselbe gedehnt.
3: 0,45 mm stark, ungedehnt. 4: Dasselbe gedehnt.

Wie aber der folgende Versuch zeigt, handelt es sich nicht um eine Herabsetzung der Verluste *innerhalb* des Gummis. Die folgenden Versuche wurden in einer anderen Apparatur ausgeführt. Die Messung des Verlustwinkels geschah zwar so wie vorhin mit der Schering-Brücke, jedoch wurde jegliche Luftschicht absolut vermieden. Wir graphitierten die Gummiproben mittels kolloidalen Graphits (der Firma Acheson, England).

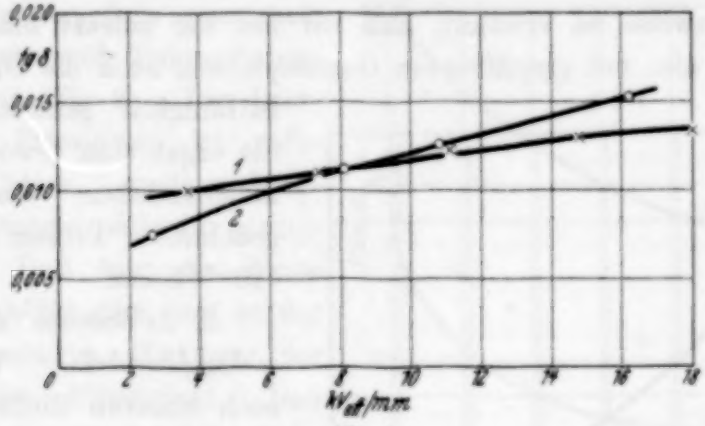


Fig. 4.
Dielektrische Verluste von graphitiertem Gummi (0,27 mm stark).
1: ungedehnt. 2: gedehnt.

Die kolloiden Graphitteilchen überziehen die Gummioberfläche vollständig Natürlich muß die Graphitierung bei gedehnten Proben in gedehntem Zustande ausgeführt werden. Die Gummiproben wurden zu diesem Zwecke in gedehntem Zustande in einen passenden Rahmen eingespannt und nach erfolgter Graphitierung zwischen entsprechende Elektroden mit Schutzring gebracht. Das Ergebnis der Versuche zeigen Fig. 4 und 5 für das schwächere und stärkere Material. Ein Ionisationsknick ist nicht vorhanden und der Unterschied zwischen gedehnten und ungedehnten Proben ist auch nicht vorhanden oder jedenfalls geringfügig. Die letzteren Verlustmessungen sind mit den Durchschlagsmessungen unter Öl in Parallele zu bringen, da beide unter gänzlichem Luftabschluß vor sich gingen. Dementsprechend waren auch hier die Verluste des

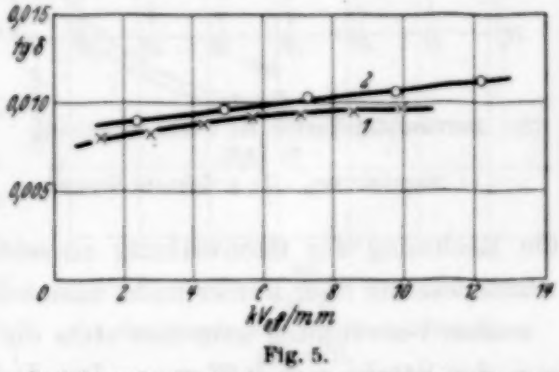


Fig. 5.
Dielektrische Verluste von graphitiertem Gummi (0,70 mm stark).
1: ungedehnt. 2: gedehnt.

gedehnten und ungedehnten Gummis gleich. Die besonders hohen Verluste des ungedehnten Gummis sind also tatsächlich an die Anwesenheit von Luft gebunden, und die niedrigen Durchschlagswerte bei Wechselspannung müssen auch ihre Ursache in einem Vorgang in der angrenzenden Luftphase haben. Es ist klar, daß es sich um das Sprühen in der Luft handelt, auf welches das gedehnte Material anscheinend viel schwächer reagiert als das normale.

Anhangsweise sei erwähnt, daß wir mit der zuletzt beschriebenen Anordnung, also mit graphitierten Gummiplatten, auch die Gleichstromleitfähigkeit gemessen haben. Sie ergab sich sowohl bei den unbehandelten, wie bei den gedehnten Proben zu 1,0 $\cdot 10^{-16}$ S/cm.

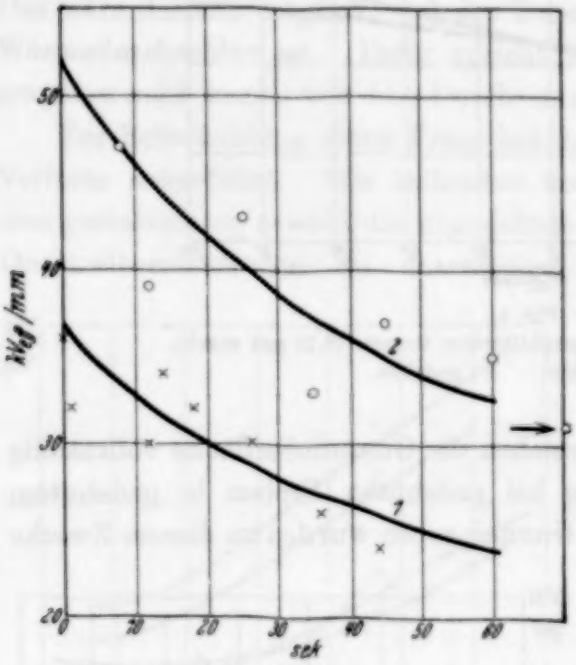


Fig. 6.
Durchschlagskurven für Wechselspannung in Luft.
1: ungedehntes, 2: gedehntes Gummi.

5. Zeitkurven der Durchschlagsfeldstärke. Um einen noch klareren Einblick in die Veränderungen bei der Dehnung zu erhalten, haben wir zum Schluß Kurven aufgenommen, welche die Durchschlagsfeldstärke in Abhängigkeit von der Beanspruchungszeit darstellen. Da wir uns auf kurze Zeiten beschränken, haben wir die Kurven nur bis zu 1 Minute aufgenommen. Schon bis zu diesen Zeiten weiß man ja nicht genau, was auf die Rechnung der Ozonwirkung zu setzen ist, bei noch größeren Zeiten würde letztere aber immer mehr ausmachen.

Zur Verwendung kam hier stets die schon oben genannte Qualität B von der Stärke von 0,27 mm. Der Dehnungsgrad war jeweils ungefähr derselbe wie in den früheren Versuchen. Um den Dickeneffekt auszuschließen, verglichen wir jeweils eine Lage des ungedehnten mit zwei Lagen des gedehnten Materials, da die Gesamtstärke in diesen beiden Fällen angenähert gleich ist.

Auf Fig. 6 befinden sich die Kurven für Wechselspannung in Luft. Die Pfeile auf den folgenden Figuren bedeuten: Durchschlagszeit > 60 Se-

kunden. Trotz der großen Streuung sieht man deutlich, daß zwischen den Werten der beiden Kurven längs der ganzen Zeitstrecke etwa 40 % Unterschied vorhanden ist. In Fig. 7 sieht man die beiden Kurven für Gleichspannung. Der Unterschied ist hier nur 10 %. Führt man die Messungen mit Wechselspannung, jedoch unter Öl aus, so erhält man die Kurven der Fig. 8. Der Unterschied ist hier gänzlich verschwunden. Einigermaßen überraschend fallen die Kurven aus, falls man statt Transformatorenöl Trikresylphosphat nimmt (Fig. 9). Die letztgenannte Flüssigkeit ist halbleitender Natur, greift andererseits das Gummi nicht im geringsten an. Daß hier die Werte überhaupt höher sind, liegt an der feldverbessernden Wirkung der halbleitenden Flüssigkeit. Daß hier der Unterschied infolge Dehnung wieder vorhanden ist (er beträgt zwischen gedehntem und ungedehntem Gummi 45 %), liegt wahrscheinlich daran, daß wegen der schlechten Benetzbarkeit des Gummis durch Trikresylphosphat eine Luftschicht zwischen den beiden bestehen bleibt.

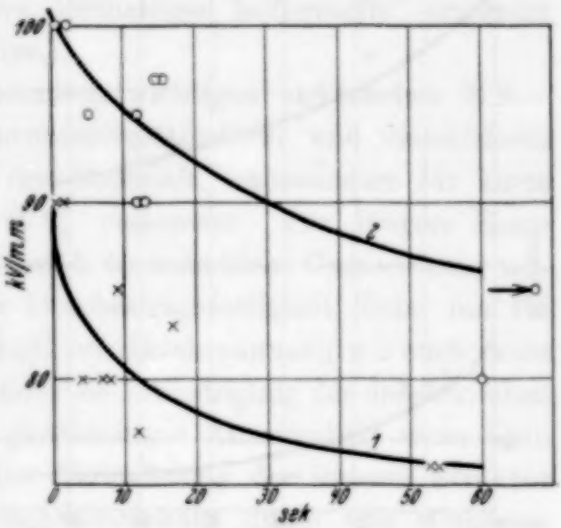


Fig. 7.
Durchschlagskurven für Gleichspannung in Luft.
1: ungedehntes, 2: gedehntes Gummi.

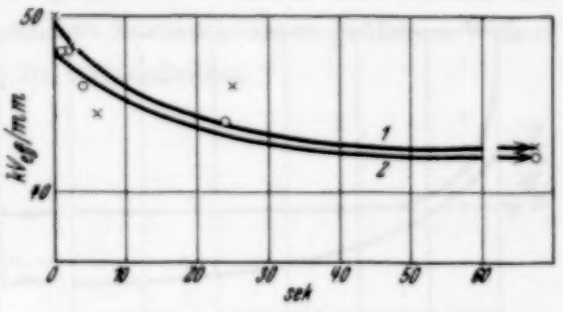


Fig. 8.
Durchschlagskurven für Wechselspannung unter Öl.
1: ungedehntes, 2: gedehntes Gummi.

In Fig. 10 sind endlich entsprechende Kurven enthalten, die mit Wechselspannung, jedoch bei 10 Atm. Druck ausgeführt worden sind. Die Versuchsstücke kamen bei diesen Messungen in ein Druckgefäß, welches bis zu 20 Atm. verwendet werden konnte[1]). Die Kurven verlaufen denen unter Öl ähnlich, das gedehnte Gummi liegt sogar für größere Zeiten unter dem unbehandelten.

Im ganzen gewinnt man folgendes Bild. Die Festigkeit des Gummis beträgt 50 kV/mm. Dieser Wert nimmt jedoch bei längerer Beanspruchungs-

[1]) A. Gemant, Arch. f. Elektrot. **25**, 181, 1931.

zeit auf etwa 42 kV/mm ab (Messung unter Öl). Eine Dehnung des Gummis ändert daran gar nichts. Führt man die Messung jedoch unter Luft aus, so nimmt die Festigkeit viel stärker ab und beträgt für 1 Minute Beanspruchungszeit nur 24 kV/mm. Der Abfall muß hierbei besonders unterhalb Beanspruchungszeiten von 1 Sekunde sprungweise stattfinden. Erfolgt die Messung in Luft mit gedehntem Material, so fällt der anfängliche starke Abfall ganz weg und nur ein allmählicher Abfall findet statt, so daß die Festigkeit bei 1 Minute Beanspruchungszeit noch 33 kV/mm beträgt. Die schädliche Wirkung der Luftionisierung ist also schon für kürzeste Zeiten vorhanden und gerade diese wird durch die Dehnung des Gummis vollständig aufgehoben. Der weitere Abfall beruht ja teilweise auf Ozonwirkung.

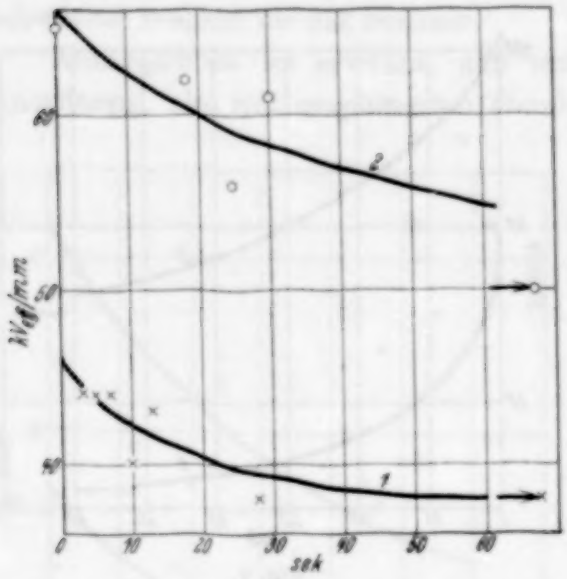


Fig. 9.
Durchschlagskurven für Wechselspannung unter Trikresylphosphat.
1: ungedehntes, 2: gedehntes Gummi.

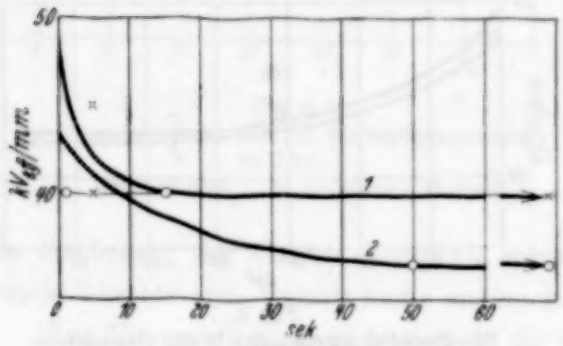


Fig. 10.
Durchschlagskurven für Wechselspannung bei 10 Atm. Druck.
1: ungedehntes, 2: gedehntes Gummi.

Da eine Änderung in der Innenstruktur des Materials nach den vorliegenden Versuchen unwahrscheinlich ist (wiewohl eine Kristallitenorientierung durch Dehnung auch bei vulkanisierten Präparaten vorhanden ist[1]), so kommt nur eine Änderung der Oberflächenbeschaffenheit in Frage. Dafür spricht auch zwingend, daß der Effekt nur dann vorhanden ist, falls die Sprühwirkung der Luft zwischen Gummi und der Elektrode zur Geltung kommen kann. Es handelt sich wahrscheinlich um die mikroskopischen Rauheiten der Gummioberfläche, welche ein Glimmen

[1]) I. Katz u. K. Bing, ZS. f. angew. Chem. **38**, 439, 1925.

der Luft zwischen Gummi und Elektrode überaus begünstigen. Durch Dehnung des Gummis werden diese Unebenheiten weitgehend geglättet, wodurch die Dicke der angrenzenden Luftschicht der Dehnung entsprechend abnimmt. Daher wird die Ionisation herabgesetzt, die dielektrischen Verluste nehmen ab und die Durchschlagsfestigkeit nimmt zu. Diese Erklärung konnten wir im Rahmen einer mathematischen Theorie gut bestätigen. („Die Verlustkurve lufthaltiger Isolierstoffe" erscheint demnächst in der ZS. f. techn. Phys.)

6. Zusammenfassung. Die technisch wichtigen elektrischen Eigenschaften von Gummi, nämlich Durchschlagsfeldstärke und dielektrische Verluste, werden durch Dehnung des Materials, insbesondere für kurze Beanspruchungszeiten, um etwa 40 % verbessert. Für längere Beanspruchungszeiten dürfte der Effekt durch die schädliche Ozonwirkung verdeckt werden. Die Erhöhung der Durchschlagsfestigkeit findet nur für Wechselspannung in Luft statt, sowohl bei Gleichspannung wie auch unter Öl verschwindet sie. Entsprechend tritt die Erniedrigung der dielektrischen Verluste durch Dehnung nur bei gleichzeitiger Anwesenheit wenn auch geringer Luftmengen auf. Um eine Veränderung der inneren Struktur etwa durch Richtung der Kautschukmoleküle durch die Dehnung handelt es sich wahrscheinlich nicht, vielmehr beruht die Erscheinung auf einer Verbesserung der Oberflächenbeschaffenheit des Gummis durch die Dehnung. Höchstwahrscheinlich werden die oberflächlichen mikroskopischen Unebenheiten weitgehend geglättet, wodurch das Gummi der schädigenden Luftionisation in gedehntem Zustande einen größeren Widerstand entgegenzusetzen vermag als in ungedehntem.

Das maximale Öffnungsverhältnis einfacher Linsen.

Von **H. R. Schulz** in Berlin-Lichterfelde.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 7. November 1931.)

Für einfache Linsen ergeben sich bei Berücksichtigung der an der zweiten Fläche möglichen Totalreflexion zwei Grenzwerte für die Öffnungsverhältnisse, die in der Nähe der Einheit liegen, wobei die Linsen günstigster Form innerhalb der Grenzwerte liegen.

Für eine Reihe von Anwendungen spielt die Frage nach dem größtmöglichsten Öffnungsverhältnis eine wichtige Rolle. Trotzdem ist meines Wissens eine befriedigende Antwort noch nirgend gegeben worden.

Läßt man zunächst die Abbildungsfehler außer Betracht, so findet man als selbstverständliche obere Grenze für den Durchmesser einer einfachen Linse den Durchmesser des kleineren Krümmungskreises, doch zeigt eine einfache Überlegung, daß dieser nicht immer ausgenutzt werden kann, weil an der zweiten Fläche Totalreflexion für die Randstrahlen eintritt und somit die nutzbare Öffnung verkleinert wird.

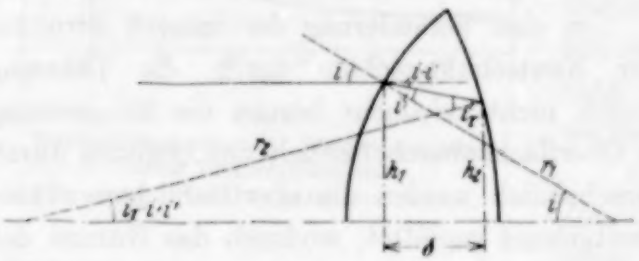


Fig. 1.
Verlauf eines Grenzstrahles durch eine einfache Linse.

Bestimmt man die Linse durch ihre Krümmungsradien r_1 und r_2, die in diesem Falle positiv gesetzt werden mögen, wenn die Flächen nach außen konvex sind, und ihre Dicke d, so folgt für den achsenparallel einfallenden Strahl, der auf die zweite Fläche unter dem Grenzwinkel der Totalreflexion auffällt gemäß Fig. 1:

$$\left.\begin{aligned} \frac{h_1}{r_1} &= \sin i, \\ \frac{h_2}{r_2} &= \sin (i_r - i + i'), \\ \delta &= (h_1 - h_2) \operatorname{ctg} (i - i'). \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

Ferner gilt

$$d = \delta + r_1 (1 - \cos i_1) + r_2 \left\{1 - \cos (i_r - i + i')\right\}, \tag{2}$$

wobei $\sin i_r = 1/n$ ist. Setzt man nun abkürzend

$$\frac{d}{r_1} = \tau; \qquad \frac{r_2}{r_1} = \sigma,$$

so wird

$$\tau = 1 + \sigma + \frac{\sin i - \sigma}{n \sin (i - i')}. \tag{3}$$

Soll Totalreflexion erst für den Randstrahl auftreten, so muß $\delta = 0$ und somit $h_1 = h_2$ sein. Die Gleichungen (1) zeigen dann, daß ein Grenzwert σ_0 von σ existiert, der durch

$$\sigma_0 = \frac{\sin i}{\sin (i_r - i + i')} \tag{4}$$

gegeben ist; aus Gleichung (3) findet man dann für jedes gegebene i, d. h. für jede Einfallshöhe h_1 die Form der Linse größter Öffnung. Da der Größtwert von i nun mit 90^0 anzunehmen ist, folgt somit für das absolute Maximum

$$\sigma_{max} = \frac{n^2}{2 - n^2} \tag{4a}$$

und

$$\tau_{max} = \frac{2 (1 - \sqrt{n^2 - 1})}{2 - n^2}. \tag{3a}$$

Die Brennweite f der so bestimmten Linse ergibt sich leicht in der Form (gültig für die Nullzone)

$$\frac{r_1}{f} = (n-1)\left(1 + \frac{1}{\sigma} - \frac{\tau (n-1)}{\sigma n}\right), \tag{5}$$

und damit

$$\frac{r_1}{f} = \frac{2 (n-1)(1 + (n-1)\sqrt{n^2 - 1})}{n^3}. \tag{5a}$$

Letzterer Ausdruck gilt für den Einfallswinkel $i = 90^0$ und somit für einen Linsendurchmesser $\Phi = 2 r_1$, was auf ein maximales Öffnungsverhältnis von

$$\frac{\Phi}{f} = \frac{4 (n-1)(1 + (n-1)\sqrt{n^2 - 1})}{n^3}$$

führt. Daher gilt

$n =$	1,5	1,6	1,7
$\Phi/f =$	1 : 1,082	1 : 0,976	1 : 0,894

Wie aus (4a) ersichtlich, ist für die in Betracht kommenden Werte der Brechungszahlen n der Wert σ_{max} negativ. Die zweite Fläche ist also konkav und vermindert die Brennweite der Linse. Ändert man daher den Wert von σ, so ergibt sich ein Wachstum der Dicke d', die ausgedrückt werden kann durch

$$\tau' = 1 + \sigma' - \sqrt{\sigma'^2 - 1}.$$

In Verbindung mit (3) folgt dann, daß bei einer solchen Änderung der Mitteldicke Totalreflexion an der zweiten Fläche eintritt für einen Winkel i, der bestimmt ist durch

$$n \sin(i - i') \sqrt{\sigma'^2 - 1} = \sigma' - \sin i. \tag{6}$$

Bei ständig wachsender Mitteldicke ergibt sich ein Extremwert aus $\frac{di}{d\sigma} = 0$, d. h.

$$\sqrt{\sigma'^2 - 1} = n \sin(i - i')\, \sigma', \tag{7}$$

woraus endlich für $i_{\min}$

$$n \sin(i - i') = \cos i,$$

oder

$$2 \sin^3 i + n^2 \sin^2 i - 2 \sin i - 1 = 0. \tag{8}$$

Stets also tritt ein solcher Extremwert i auf, dessen Wert in Abhängigkeit von n in der Tabelle mit den zugehörigen Werten von σ' und Φ/f wiedergegeben ist.

$n =$	1,5	1,6	1,7
$i =$	55° 30,9′	52° 13,8′	49° 3,2′
$\sigma' = \frac{1}{\sin i} =$	+ 1,213	+ 1,267	+ 1,324
$\Phi/f =$	1:1,420	1:1,236	1:1,097.

Aus oben angegebenen Zahlen folgt nun, daß die Krümmungsverhältnisse bei größtmöglichster Öffnung eine beträchtliche Aberration ergeben, daß aber zwischen ihnen und den Krümmungsradien der Extremwerte der letzten Tabelle diejenigen liegen, die dem Minimum der Aberration entsprechen. Unter Berücksichtigung der obigen Festsetzungen hinsichtlich des Vorzeichens folgt nämlich für das Radienverhältnis σ

$n =$	1,5	1,6	1,7
σ_{max}	— 9	— 4,571	— 3,247
σ für Minimum der Aberration	+ 6	+ 14	— 93,5
σ'	+ 1,213	+ 1,267	+ 1,324

Somit liegt auch der Wert des Öffnungsverhältnisses der „Linsen bester Form" zwischen den angegebenen Grenzwerten und die größte nutzbare Dicke läßt sich bei Einsetzen des bekannten Wertes von σ in (4) ermitteln, indem man den so gewonnenen Wert von i in (3) einsetzt. Für diese Rechnung empfiehlt sich ein graphisches Verfahren.

Zusammenfassung. Bestimmt man eine Linse durch das Krümmungsverhältnis und das Verhältnis der Dicke zum ersten Krümmungsradius, so findet man, daß die möglichen Extremwerte beider Bestimmungsstücke einfache Funktionen der Brechungszahlen sind, ebenso wie das maximale Öffnungsverhältnis. Beide Wertefolgen werden angegeben.

Zum Comptoneffekt vom klassischen Standpunkt.

Von **Sigge Björck** in Stockholm.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 5. November 1931.)

Es wird gezeigt, daß der Comptoneffekt klassisch beschrieben werden kann, wenn man annimmt, daß das Photon eine im Raum zusammengehaltene klassische Welle von der Energie $h\nu$ und der Länge $\lambda = \frac{c}{\nu}$ ist. Teils wird nämlich eine solche „Photonwelle", wenn sie von dem mit beschleunigter Geschwindigkeit zurückprallenden Elektron reflektiert wird, infolge des Dopplereffektes die Wellenlänge gerade so verändern, wie es das Comptonexperiment lehrt, teils wird gemäß der Wichert-Stokesschen Theorie von dem Elektron selbst während der Beschleunigungszeit eine klassische Impulswelle ausgehen, die mit der reflektierten Photonwelle kohäriert. Diese Auffassungsweise hat zu folgenden Vorstellungen geführt: Der Atomkern absorbiert klassische Strahlungsenergie und entsendet dieselbe in Form einer Photonwelle von der Energie $h\nu$. Die Auslösung wird durch klassische Wellen von der Frequenz ν hervorgerufen, die von dem Atom mit seinen Elektronen ausgesandt werden. Die Photonwelle befindet sich also bei ihrem Auftreten in einem mit ihr selbst kohärenten klassischen Wellenzug und wird dadurch in ziemlich analoger Weise wie die de Broglie-Elektronen interferenzfähig.

Bekanntlich hat man die durch Comptons Fundamentalversuch festgestellte Veränderung der Wellenlänge der durch freie Elektronen zerstreuten Strahlung nicht nur quantentheoretisch, sondern in gewissem Sinne auch klassisch[1]) erklären können, doch mußte man dabei annehmen, daß die Geschwindigkeit der zurückprallenden Elektronen genau halb so groß ist wie die quantentheoretisch erwartete und experimentell gefundene.

Die Ergebnisse von Comptons quantentheoretischer Deutung sind:

Ein Photon von der Frequenz ν und der Energie $h\nu$ stößt mit einem Elektron von der Masse m zusammen und wird von diesem mit der Energie $h\nu_1$ und der Frequenz ν_1 in einer Richtung zurückgeschleudert, die mit dem einfallenden Strahl den Winkel φ bildet. Hierbei gelten folgende Relationen:

$$\frac{\nu_1}{\nu} = \frac{1}{1 + \alpha(1 - \cos\varphi)}, \tag{1a}$$

wo $\alpha = \frac{h\nu}{mc^2}$, oder ausgedrückt als Wellenlängendifferenz:

$$\Delta\lambda = 2\frac{h}{mc} \cdot \sin^2\frac{\varphi}{2}, \tag{1b}$$

[1]) Vgl. C. T. R. Wilson, Proc. Roy. Soc. London (A) **104**, 1923, sowie A. H. Compton, X-Rays and electrons sec. print., S. 299.

und für die Maximalgeschwindigkeit des zurückprallenden Elektrons:

$$v_{max} \approx 2\beta c, \tag{2}$$

wo $\beta = \frac{\alpha}{1+\alpha}$.

Die Ergebnisse von Wilsons[1]) halbklassischer Deutung sind:

Das Elektron absorbiert klassisch die Strahlungsenergie $h\nu$ und bewegt sich dabei infolge des Strahlungsdruckes in der Richtung des Strahles mit der Geschwindigkeit

$$v = \beta c. \tag{3}$$

Die in das Innere des Elektrons aufgenommene Energie $h\nu_1$ strahlt nach allen Richtungen als Lichtwellen mit der Frequenz ν_1 aus, aber wegen des Dopplereffektes variiert die Frequenz je nach dem Beobachtungsorte. Hierbei gilt:

$$\frac{\nu_1}{\nu} = \frac{1}{1+\alpha(1-\cos\varphi)}, \tag{4a}$$

oder ausgedrückt als Wellenlängendifferenz:

$$\Delta\lambda = 2\frac{h}{mc}\sin^2\frac{\varphi}{2}. \tag{4b}$$

Die quantentheoretische und die klassische Deutung ergeben also identische Frequenzrelationen (1) und (4), während sich die Geschwindigkeitsrelationen (2) und (3) durch einen Faktor 2 unterscheiden, was sich daraus erklärt, daß das Photon, wenn es reflektiert wird, dem Elektron einen doppelt so großen Impuls erteilt, als wenn es absorbiert wird.

Wir fassen zusammen: In der klassischen Theorie, wo der Begriff der Wellenlänge das Primäre ist, benutzt man den Dopplereffekt, um die Comptonsche Wellenlängenänderung zu erklären.

In der Quantentheorie dagegen, wo die Energie $h\nu$ das Primäre ist und die Wellenlänge sekundär durch „Übersetzung" nach der Formel $h\nu = hc/\lambda$ entsteht, rechnet man nur mit dem „Rückstoßeffekt".

Die Erklärung des Comptoneffektes, die wir hier geben wollen, kann in gewissem Sinne als eine Verschmelzung der beiden vorgenannten bezeichnet werden, aber diese Verschmelzung ist nur durch eine Annahme möglich, die sich sehr eng an die klassische Theorie anschließt.

Vorläufig kann diese Annahme so formuliert werden: Das Photon ist eine im Raum zusammengehaltene klassische Lichtwelle von der Energie $h\nu$ und der Länge c/ν.

Sehen wir zu, wohin diese Annahme führt:

[1]) C. T. R. Wilson, l. c.

Wenn gemäß Comptons Auffassungsweise das Elektron vor dem Photon zurückprallt, dem wir ja gewöhnliche Welleneigenschaften zugeschrieben haben, muß letzteres offenbar infolge des Dopplereffektes seine Länge verändern.

Eine einfache Berechnung soll zeigen, daß sich die reflektierte Photonwelle gerade nach der Formel (1b) verändert:

Der Impuls des Photons ist h/λ, und da das Elektron nach Reflexion der Photonwelle das Doppelte dieses Impulses $x \cos \vartheta$ erhalten haben muß (siehe Fig. 1), wird seine Geschwindigkeit

$$v = 2 \frac{h}{\lambda m} \cos \vartheta. \tag{5}$$

Mit ϑ_0 bezeichnen wir den Abweichungswinkel des Elektrons zu Beginn des Reflexionsprozesses und mit ϑ denselben Winkel am Schluß des Prozesses.

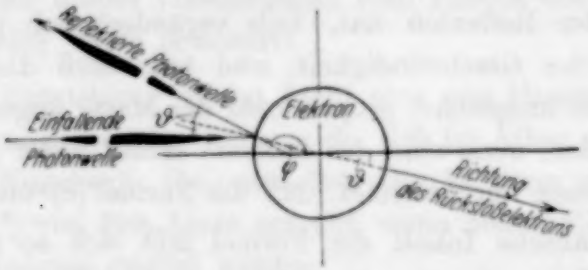


Fig. 1.

(Es liegt auf der Hand, daß außer in dem Falle, wo $\vartheta_0 = 0^0$ ist, diese beiden Werte differieren müssen und daß $\vartheta > \vartheta_0$ ist.)

Es ist indes klar, daß wir, da die Dimensionen des Elektrons im Vergleich mit der Länge des Photons sehr klein sind, nur mit der Geschwindigkeitskomponente des Elektrons in der Richtung des Einfallsstrahles zu rechnen haben. Diese Geschwindigkeit, die wir v_0 nennen, ist dann:

$$v_0 = 2 \frac{h}{\lambda m} \cos^2 \vartheta, \tag{6a}$$

aber da $\sin \frac{\varphi}{2} = \sin \frac{180 - 2\vartheta}{2} = \cos \vartheta$, können wir schreiben:

$$v_0 = \frac{2h}{\lambda m} \sin^2 \frac{\varphi}{2}. \tag{6b}$$

Wenn wir ferner mit konstanter Beschleunigung rechnen, beträgt während der Beschleunigungszeit die durchschnittliche Geschwindigkeit $\bar{v}_0$ des Elektrons nur die Hälfte von (6b) und also:

$$\bar{v}_0 = \frac{h}{\lambda m} \cdot \sin^2 \frac{\varphi}{2}. \tag{7}$$

Das Verhältnis zwischen dem Doppelten dieser Geschwindigkeit — dem Doppelten, weil es sich um Reflexion handelt — und der Lichtgeschwindigkeit ist gleich der durch den Dopplereffekt hervorgerufenen Wellenlängendifferenz $\Delta\lambda$ dividiert durch λ. Also:

$$2\frac{h}{\lambda m c}\sin^2\frac{\varphi}{2} = \frac{\Delta\lambda}{\lambda}, \tag{8}$$

was gerade identisch mit (1b) ist.

Die Wellenlängenänderung erfolgt somit in Übereinstimmung mit den Comptonschen Formeln.

Die Ableitung ist jedoch nicht streng. Teils kann nämlich — vorausgesetzt z. B. retrograde Reflexion — das Elektron nicht den doppelten ursprünglichen Impuls des Photons erhalten, sondern nur die Summe des ursprünglichen Impulses und des etwas reduzierten Impulses, den das Photon nach der Reflexion hat, teils verändert sich ja die Masse des Elektrons mit der Geschwindigkeit, und teils muß die Beschleunigung des Elektrons als umgekehrt proportional der Masse angenommen werden. Es zeigt sich indes, wenn man das Problem erneut unter Berücksichtigung dieser Korrektionen durchrechnet, daß die Formel (8) unverändert bleibt.

Der physikalische Inhalt der Formel läßt sich so zusammenfassen: Während der Zeit, die für die Reflexion der Photonwelle gebraucht wird, prallt das Elektron in der Richtung des Strahles die Strecke $\frac{h}{mc}\sin^2\frac{\varphi}{2}$ zurück[1]).

Die reflektierte Welle verlängert sich hierbei nach Formel (8) oder (1b).

Wir sehen also, daß die Auffassung des Photons als Welle zu einer rein klassischen Deutung des Comptoneffektes führt. Aber weiter! Gemäß der Wichert-Stokesschen Theorie[2]) muß nämlich immer eine Stoßwelle ausgehen, wenn ein Elektron plötzlich in seiner Bewegung verzögert oder beschleunigt wird. Von dem zurückprallenden Comptonelektron muß also während der Beschleunigungszeit, die ja mit der Reflexionszeit übereinstimmt, eine klassische Kugelwelle ausgehen, die — abgesehen von Fällen

[1]) Daß das Elektron diese Strecke zurücklaufen kann, wenn es sich um sehr kurze Wellen handelt, erklärt sich ohne weiteres daraus, daß, da die Beschleunigung umgekehrt proportional der Elektronmasse ist, die Durchschnittsgeschwindigkeit $\bar{v}_0$ des Elektrons $c/2$ überschreiten, d. h. sich unbeschränkt der Lichtgeschwindigkeit c nähern kann. So wird z. B. bei der Wellenlänge 0,024 Å und retrograder Reflexion die Endgeschwindigkeit $v_0 = 0{,}8\,c$ und die Durchschnittsgeschwindigkeit $\bar{v}_0 = 0{,}5\,c$.

[2]) Vgl. z. B. A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien.

bloß partieller Reflexion — dieselbe Wellenlänge wie die reflektierte Photonwelle haben und mit dieser kohärieren muß[1]). Der Comptoneffekt erhält dann in gewisser Weise eine doppelte Erklärung, und obgleich man annehmen kann, daß die sekundäre Kugelwellenstrahlung der reflektierten Photonstrahlung an Stärke sehr unterlegen ist und sich bei den Experimenten wenig geltend macht, so ist sie doch deshalb von nicht geringerem theoretischen Interesse.

Ein erster Schritt ist getan, um die Photonhypothese der klassischen Theorie einzuverleiben. Jedoch ist klar, daß sich die mißlichste Eigenschaft der korpuskelartigen Photone, ihre absolute Interferenzunfähigkeit — wenn auch vielleicht in abgeschwächter Form —, bei den Photonwellen, wie wir sie beschrieben haben, wiederfindet. Denn das Interferenzphänomen setzt unbedingt einen Wellenzug voraus, um faßbar zu werden. Aus diesem Grunde haben wir unsere Vorstellungen vom Photon wie vom Licht überhaupt in folgender Weise erweitert:

Bei seiner Entstehung ist das Licht eine rein klassische Erscheinung, also eine elektromagnetische Störung, die sich im Äther entweder in Form einer einzigen Kugelwelle (Impulswelle) oder in Form eines Wellenzuges fortpflanzt, der[2]) von dem Atom ausgeht, wenn dessen Elektronen in ihren Gleichgewichtsbahnen gestört werden.

Die Photonwelle ist eine Modifikation der klassischen Lichtwelle. Sie geht vom Atomkern aus und wird durch klassische Strahlungsenergie gebildet, die vom Kern absorbiert wird. Die Auslösung der Photonwelle kommt durch klassische Wellen des Atoms zustande.

Einen konkreten Strahlungsverlauf stellen wir uns demgemäß folgendermaßen vor:

Durch von außen kommende Elektronen, z. B. Kathodenstrahlen, werden die Elektronen des Atoms aus ihren Gleichgewichtsbahnen gebracht. Hierbei geht klassisch Strahlung aus in Form der Schwebungsfrequenz $\nu = K\alpha_1 (= K - L_1)$, $L\alpha_1 (= L_1 - M_1)$ usw.[3]). Ein Teil der Strahlungsenergie wird vom Atomkern gesammelt. Die sukzessiv aufgespeicherte Energie ε kommt in einer „Kernschwingung" von der sukzessiv mit ε

---

[1]) Es kann darauf hingewiesen werden, daß nur die Kugelwelle, die von einem Elektron ausgeht, welches das Photon gerade nach hinten reflektiert, in ihrer Länge mit *sämtlichen* reflektierten Photonen übereinstimmen wird.

[2]) Vgl. S. Björck, ZS. f. Phys. **68**, 136, 1931.

[3]) S. Björck, l. c.

wachsenden Frequenz $\nu = \frac{\varepsilon}{h}$ zum Ausdruck. Durch die klassische Strahlungsfrequenz des Atoms ν (= $K\alpha$, $L\alpha$, usw.) wird plötzlich die Energie $\varepsilon = h\nu$ des Kerns in Form einer Photonwelle von der Länge c/ν ausgelöst (eventuell $c/2\nu$, da man annehmen kann, daß die gesamte Energie des Photons wie die der Stoßwelle im „Wellenberg" angesammelt ist). Das Photon ist dann in einem mit ihm selbst kohärenten Wellenzug eingebettet, und seine Interferenzfähigkeit erklärt sich daraus, daß die klassischen Wellen es gerade ebenso leiten, wie die de Broglie-Wellen das Elektron bei seinem Durchgang durch dünne Metallhäute leiten (Thomsons Experiment).

Zum „Kleinschen Paradoxon".

Von **Fritz Sauter** in Berlin.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Oktober 1931.)

Es werden die Lösungen der Diracgleichung für den durch Fig. 2 dargestellten Potentialverlauf angegeben und auf den Fall des Kleinschen Paradoxons angewandt.

1. Die Schwierigkeiten, die mit der Existenz negativer Energiezustände in der relativistischen Wellenmechanik verbunden sind, treten nach O. Klein[1]) besonders deutlich in Erscheinung bei der Berechnung der Durchgangswahrscheinlichkeit eines Elektrons durch einen extrem hohen Potentialsprung. Entsprechend der Gleichung

$$(E - V)^2 = E_0^2 + p^2 c^2, \tag{1}$$

in der E die gesamte, V die potentielle und E_0 die Ruheenergie des Elektrons darstellt, erhält man reelle Werte des Impulses p sowohl für $E - V > E_0$ als auch für $E - V < -E_0$. Während der erste Fall dem klassisch möglichen Bereich des Elektrons entspricht, ist der zweite dadurch charakterisiert, daß für ihn die kinetische Energie des Elektrons negativ wird. Wie O. Klein gezeigt hat, ergibt die Rechnung für den Übergang eines Elektrons aus dem ersten Gebiet in das zweite durch einen hinreichend hohen Potentialsprung eine unerwartet große Wahrscheinlichkeit.

Nach N. Bohr liegt jedoch die Vermutung nahe, daß diese hohen Werte des Durchlaßkoeffizienten nur durch die Annahme eines Potentialsprunges, also eines unendlich steilen Potentialanstiegs bedingt sind und daß man für endliche Werte der Feldstärke im Übergangsgebiet wesentlich kleinere, wenn nicht überhaupt verschwindend kleine Werte für den Durchlaßkoeffizienten erhält. Zur Untersuchung dieser Frage wurde in einer kürzlich erschienenen Mitteilung[2]) das Problem für den in Fig. 1 dargestellten Potentialverlauf durchgerechnet, in dem der Potentialsprung von Klein durch ein Gebiet linearen Potentialanstiegs ersetzt ist. Die Rech-

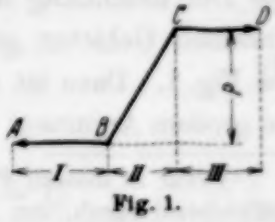


Fig. 1.

[1]) O. Klein, ZS. f. Phys. **53**, 157, 1929.

[2]) F. Sauter, ebenda **69**, 742, 1931; im folgenden mit I zitiert.

nung ergibt für den Fall großer Elektronengeschwindigkeiten in den Gebieten I und III[1]) für den Durchlaßkoeffizienten D näherungsweise den Wert

$$D = e^{-k^2\pi}. \tag{2}$$

Dabei ist

$$k = \sqrt{\frac{2\pi}{hcv}} \cdot mc^2, \tag{2a}$$

wenn das Potential im Gebiet II durch den Ausdruck $V = vx$ gegeben ist. Da für alle praktisch herstellbaren Felder $k \gg 1$ ist, wird D im allgemeinen verschwindend klein. Erst für Felder, für die

$$k^2 \sim 1, \quad \text{d. h.} \quad v \cdot \frac{h}{mc} \sim mc^2,$$

also der Potentialanstieg auf einer Strecke von der Comptonwellenlänge größenordnungsmäßig vergleichbar wird mit der Ruheenergie des Elektrons, ergeben sich endliche Werte für D. Dieses Resultat ist plausibel, wenn man sich daran erinnert, daß der Impuls des Elektrons nach (1) im Gebiet II zwischen den durch $E - vx_1 = E_0$ und $vx_2 - E = E_0$ gegebenen Punkten, also auf einer Strecke von der Länge $x_2 - x_1 = \frac{2E_0}{v}$ imaginär wird. Ein solches Gebiet bedeutet wellenmechanisch stets einen exponentiellen Abfall der Wellenfunktion, wobei in den Exponenten wesentlich das Verhältnis der Breite dieses Gebietes zur Comptonwellenlänge $\frac{h}{mc}$ eingeht.

Bei der Abfassung von I ist mir leider entgangen, daß vor einiger Zeit S. Szczeniowski[2]) das gleiche Problem untersucht hat. Herr Szczeniowski erhielt jedoch ein Resultat, das dem in I abgeleiteten vollkommen entgegengesetzt ist, indem der von ihm gefundene Reflexionskoeffizient mit zunehmender Steilheit des Potentialverlaufs zunimmt. Der Grund für diese Diskrepanz in den beiden Resultaten dürfte in folgendem zu suchen sein: Die Durchrechnung des Problems verlangt stetigen Anschluß der in den einzelnen Gebieten gültigen Wellenfunktionen in den Punkten B und C der Fig. 1. Dazu ist die Auswertung der Wellenfunktionen des Gebiets II bei großem Argument und großem Wert des Parameters erforderlich, welche

[1]) Nur in diesem Falle konvergieren die verwendeten Reihenentwicklungen hinreichend rasch, um sie nach den ersten Gliedern abbrechen zu können. — Die Näherungsformel (42) in I stellt wegen $R + D = 1$ eigentlich einen Schönheitsfehler dar; sie muß wegen (41) natürlich lauten: $R = 1 - e^{-k^2\pi}$, wobei allerdings das zweite Glied gegenüber der Eins im allgemeinen verschwindend klein ist.

[2]) S. Szczeniowski, C. R. Soc. Pol. de phys. **5**, 215, 1931 (polnisch mit englischer Zusammenfassung).

von mir nach der Debyeschen Sattelpunktsmethode, von Herrn Szczeniowski jedoch nach einer Methode von Sexl[1]) durch asymptotische Integration der Differentialgleichung an den erforderlichen Stellen und nachträglicher Zusammenfügung dieser asymptotischen Entwicklungen durchgeführt wurde. Da aus der Sexlschen Methode keinerlei Anhaltspunkte für die Art des Aneinanderschließens für zwei in verschiedenen Gebieten gültige Entwicklungen folgen, sondern solche erst auf Umwegen gewonnen werden mußten, so möchte ich vermuten, daß hierbei Herrn Szczeniowski ein Irrtum unterlaufen sein könnte[2]).

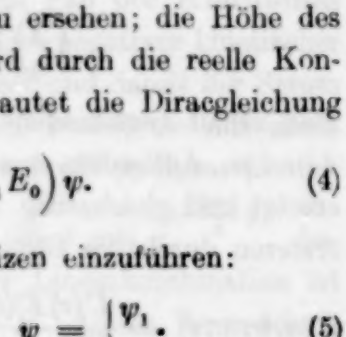


Fig. 2.

Ich möchte das in I gefundene Resultat im folgenden noch auf einem anderen Wege ableiten, und zwar unter Verwendung eines Potentialverlaufs, der eine ähnliche Gestalt besitzt wie der gebrochene Linienzug der Fig. 1, der jedoch eine durchweg strenge Behandlung des Problems gestattet.

2. Das Potential möge in der Form

$$V = \frac{P}{2}\frac{1-e^{-ax}}{1+e^{-ax}} = \frac{P}{2}\operatorname{tgh}\frac{ax}{2} \tag{3}$$

angesetzt werden. Sein Verlauf ist aus Fig. 2 zu ersehen; die Höhe des Potentialanstiegs ist gleich P, seine Steilheit wird durch die reelle Konstante a bestimmt. Im eindimensionalen Falle lautet die Diracgleichung

$$(E-V)\,\psi = \left(\alpha_1 \frac{hc}{2\pi i}\frac{d}{dx} + \alpha_4 E_0\right)\psi. \tag{4}$$

Es genügt hier, für α_1 und α_4, zweireihige Matrizen einzuführen:

$$\alpha_1 = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix}, \qquad \alpha_4 = \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}, \qquad \psi = \begin{vmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{vmatrix}. \tag{5}$$

Außerdem soll als neue Veränderliche

$$y = \frac{1}{1+e^{-ax}} \tag{6}$$

gewählt werden, so daß für

$$\left.\begin{array}{lll} \lim x \to -\infty, & y \to e^{ax}, & 1-y \to 1, \\ \lim x \to +\infty, & y \to 1, & 1-y \to e^{-ax} \end{array}\right\} \tag{6a}$$

[1]) T. Sexl, ZS. f. Phys. **56**, 72, 1929.

[2]) Anm. b. d. Korrektur: Wie ich aus der nachfolgenden Bemerkung Herrn Szczeniowskis entnehme, ist es ihm inzwischen gelungen, den Fehler in seinen Rechnungen zu finden.

wird. Gleichung (4) geht dann über in

$$\left.\begin{aligned}\left[E-P\left(y-\frac{1}{2}\right)-\frac{hca}{2\pi i}y(1-y)\frac{d}{dy}\right]\psi_1-E_0\psi_2&=0,\\ \left[E-P\left(y-\frac{1}{2}\right)+\frac{hca}{2\pi i}y(1-y)\frac{d}{dy}\right]\psi_2-E_0\psi_1&=0.\end{aligned}\right\}\tag{7}$$

Führt man noch zur Abkürzung

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{2\pi}{hca}\right)^2\left[\left(E+\frac{P}{2}\right)^2-E_0^2\right]&=-\nu^2,\\ \left(\frac{2\pi}{hca}\right)^2\left[\left(E-\frac{P}{2}\right)^2-E_0^2\right]&=-\mu^2\end{aligned}\right\}\tag{8}$$

sowie

$$\frac{2\pi i}{hca}P=\lambda\tag{9}$$

ein, so werden die Gleichungen (7) durch die Ausdrücke

$$\left.\begin{aligned}\psi_1&=c_1y^\nu(1-y)^\mu F(\nu+\mu-\lambda,\ \nu+\mu+\lambda+1;2\nu+1;y),\\ \psi_2&=c_2y^\nu(1-y)^\mu F(\nu+\mu+\lambda,\ \nu+\mu-\lambda+1;2\nu+1;y)\end{aligned}\right\}\tag{10}$$

gelöst, wobei die F hypergeometrische Funktionen darstellen und

$$\left(\frac{c_1}{c_2}\right)^2=\frac{(\nu+\mu+\lambda)(\nu-\mu+\lambda)}{(\nu+\mu-\lambda)(\nu-\mu-\lambda)}.\tag{10a}$$

Man erhält verschiedene Lösungen je nach der Wahl des Vorzeichens für ν und μ. Außerdem ergeben sich neue Lösungen, wenn man y durch $1-y$ ersetzt und gleichzeitig ν und μ vertauscht. Übrigens hängen letztere mit ersteren durch die Beziehung

$$F(a,b;c;z)=\frac{\Gamma(c)\Gamma(c-a-b)}{\Gamma(c-a)\Gamma(c-b)}F(a,b;a+b-c+1;1-z),\tag{11}$$

$$+(1-z)^{c-a-b}\cdot\frac{\Gamma(c)\Gamma(a+b-c)}{\Gamma(a)\Gamma(b)}F(c-a,c-b;c-a-b+1;1-z)\tag{11a}$$

zusammen[1]). Bekanntlich gilt $F(a,b;c;0)=1$.

In dem uns im folgenden ausschließlich interessierenden Fall, daß ν und μ rein imaginär sind, werden wir als linear unabhängige Lösungssysteme $\psi^{(1)}$ und $\psi^{(2)}$ diejenigen benutzen, die aus (10) für

$$\nu_{1,2}=\pm\frac{2\pi i}{ha}p\quad\text{und}\quad\mu_{1,2}=+\frac{2\pi i}{ha}q$$

[1]) Vgl. z. B. Whittaker-Watson, A course of modern analysis.

hervorgehen, wobei die reellen positiven Konstanten p und q wegen (8) die Impulse des Elektrons für $x \to -\infty$ bzw. $x \to +\infty$ darstellen. Asymptotisch gilt dann für $\lim x \to -\infty$ wegen (6a)

$$\psi^{(1)}_{1,2} = c^{(1)}_{1,2}\, e^{\frac{2\pi i}{h} p x} \quad \text{und} \quad \psi^{(2)}_{1,2} = c^{(2)}_{1,2}\, e^{-\frac{2\pi i}{h} p x}, \tag{12}$$

während für $\lim x \to +\infty$ unter Berücksichtigung von (11) folgt:

$$\left.\begin{aligned} \psi^{(1)}_1 &= c^{(1)}_1 \Big[e^{-\frac{2\pi i}{h} q x} \cdot \frac{\Gamma(2\nu_1+1)\,\Gamma(-2\mu_1)}{\Gamma(\nu_1-\mu_1+\lambda+1)\,\Gamma(\nu_1-\mu_1-\lambda)} \\ &\qquad + e^{\frac{2\pi i}{h} q x} \cdot \frac{\Gamma(2\nu_1+1)\,\Gamma(+2\mu_1)}{\Gamma(\nu_1+\mu_1+\lambda+1)\,\Gamma(\nu_1+\mu_1-\lambda)} \Big], \\ \psi^{(1)}_2 &= c^{(1)}_2 \Big[e^{-\frac{2\pi i}{h} q x} \cdot \frac{\Gamma(2\nu_1+1)\,\Gamma(-2\mu_1)}{\Gamma(\nu_1-\mu_1-\lambda+1)\,\Gamma(\nu_1-\mu_1+\lambda)} \\ &\qquad + e^{\frac{2\pi i}{h} q x} \cdot \frac{\Gamma(2\nu_1+1)\,\Gamma(2\mu_1)}{\Gamma(\nu_1+\mu_1-\lambda+1)\,\Gamma(\nu_1+\mu_1+\lambda)} \Big] \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

und entsprechend für $\psi^{(2)}_{1,2}$. Asymptotisch für $|x| \to \infty$ stellen daher die Funktionen (10) ebene Wellen mit den Impulsen p und q dar, und zwar stellt $\psi^{(1)}$ für $x \to -\infty$ eine nach rechts, $\psi^{(2)}$ eine nach links laufende Welle dar.

Bei der Anwendung dieser Lösungen auf den Fall des Kleinschen Paradoxons ist zu berücksichtigen, daß in dem Gebiet negativer kinetischer Energie, also für $x > 0$, die Gruppengeschwindigkeit und damit der Strom dem Impuls entgegengerichtet ist (vgl. I). Um für $x \to +\infty$ nur einen auslaufenden Strom zu erhalten, muß man $\psi^{(1)}$ und $\psi^{(2)}$ so linear kombinieren, daß in diesem Falle nach (13) nur das Glied mit $e^{-\frac{2\pi i}{h} q x}$ bestehen bleibt. Das Koeffizientenverhältnis dieser Linearkombination ist dann maßgebend für den Reflexionskoeffizienten R. Unter Verwendung des Stromausdrucks

$$S = c\,\bar{\psi}\,\alpha,\psi = c\,(\psi_1^*\,\psi_1 - \psi_4^*\,\psi_4) \tag{14}$$

erhält man nach etwas längerer Rechnung die Ausdrücke

$$D = \frac{S_a}{S_e} = \frac{\cosh\frac{4\pi^2}{ha}(p+q) - \cosh\frac{4\pi^2}{ha}(p-q)}{\cosh\frac{4\pi^2}{ha}\frac{P}{c} - \cosh\frac{4\pi^2}{ha}(p-q)}, \tag{15}$$

$$R = -\frac{S_r}{S_e} = \frac{\cosh\frac{4\pi^2}{ha}\frac{P}{c} - \cosh\frac{4\pi^2}{ha}(p+q)}{\cosh\frac{4\pi^2}{ha}\frac{P}{c} - \cosh\frac{4\pi^2}{ha}(p-q)}. \tag{16}$$

Zur Diskussion von (15) und (16) betrachten wir zunächst die Größenordnung der Argumente der cosh. Aus (3) folgt, daß im Punkt steilsten Potentialanstiegs, also für $x = 0$

$$\left(\frac{dV}{dx}\right)_0 = \frac{aP}{4}$$

ist. Mit dem so gefundenen Wert von a ergibt sich z. B.:

$$\frac{4\pi^2}{ha}\frac{P}{c} = \frac{\pi^2 P^2}{hc\left(\frac{dV}{dx}\right)_0} = \frac{\pi^2 P^2}{mc^2 \cdot \left(\frac{dV}{dx}\right)_0 \cdot \frac{h}{mc}} > \frac{2\pi^2 P}{\left(\frac{dV}{dx}\right)_0 \cdot \frac{h}{mc}}, \tag{17}$$

da $P > 2mc^2$. Rechts steht im wesentlichen der gleiche Ausdruck wie im Exponenten der Formel (1), nämlich — bis auf einen Zahlenfaktor — das Verhältnis von Höhe des Potentialanstiegs zum (maximalen) Potentialanstieg pro Comptonwellenlänge, ein Ausdruck, der für alle praktisch herstellbaren Felder $\gg 1$ ist (vgl. I). Ferner gilt wegen (8)

$$\left.\begin{aligned} \frac{P}{2} + E &= \frac{E_0}{\sqrt{1-\beta_1^2}}, \quad cp = \frac{E_0\beta_1}{\sqrt{1-\beta_1^2}}, \\ \frac{P}{2} - E &= \frac{E_0}{\sqrt{1-\beta_2^2}}, \quad cq = \frac{E_0\beta_2}{\sqrt{1-\beta_2^2}}, \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

also

$$P = E_0\left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta_1^2}} + \frac{1}{\sqrt{1-\beta_2^2}}\right) > E_0\left(\frac{\beta_1}{\sqrt{1-\beta_1^2}} + \frac{\beta_2}{\sqrt{1-\beta_2^2}}\right) = c(r+q), \tag{19}$$

so daß der dominierende Ausdruck in (15) und (16) im allgemeinen das Glied $\cosh\frac{4\pi^2}{ha}\frac{P}{c} \sim \frac{1}{2}e^{\frac{4\pi^2 P}{hac}}$ ist. D ist daher wegen (17) und (19) im allgemeinen verschwindend klein.

In dem in I betrachteten symmetrischen Falle $p = q$ gilt wegen (18) und (19)

$$D = \frac{\cosh\frac{8\pi^2}{ha}p - 1}{\cosh\frac{4\pi^2}{ha}\frac{P}{c} - 1} \sim e^{-\frac{4\pi^2}{ha}\cdot\frac{P}{c}\left(1-\frac{2pc}{P}\right)} \sim e^{-\frac{4\pi^2 E_0}{\left(\frac{dV}{dx}\right)_0 \cdot \frac{h}{mc}} \cdot \frac{1}{1+\beta}}; \tag{20}$$

dieses Resultat stimmt mit (1) im wesentlichen überein.

Endliche Werte für D erhält man erst für extrem starke Felder; im Grenzfall $\lim a \to \infty$ gehen die Formeln (15) und (16) über in die von Klein im Falle eines Potentialsprunges abgeleiteten und in I (44) angegebenen Ausdrücke, wobei jedoch die etwas andere Normierung des Potentials gegenüber I beachtet werden muß.

Charlottenburg, Institut für theoretische Physik d. Techn. Hochschule.

Eine Bemerkung zur Arbeit von F. Sauter: Zum Kleinschen Paradoxon.

Von **S. Szczeniowski** in Lemberg.

(Eingegangen am 14. November 1931.)

Die Diskrepanz zwischen den Resultaten des Verfassers und denen von F. Sauter bezüglich des Durchganges von Elektronen durch ein homogenes elektrostatisches Bremsfeld in das Gebiet der negativen Energiewerte wird aufgeklärt. Es werden in diesem Zusammenhang die asymptotischen Ausdrücke für die Funktion des parabolischen Zylinders $D_{-\frac{k^2 i}{2}}\left(\zeta\sqrt{\frac{2}{i}}\right)$ und für $|\zeta| > k$ abgeleitet.

F. Sauter hat mir liebenswürdigerweise das Manuskript seiner Arbeit: „Zum Kleinschen Paradoxon" geschickt, um mir eine eventuelle Äußerung bezüglich der von ihm erwähnten Diskrepanz zwischen den von ihm und von mir erhaltenen Resultaten zu ermöglichen. Ich möchte deshalb an dieser Stelle einige Bemerkungen machen, um die Sache zu klären.

Vor einiger Zeit habe ich eine Arbeit über den Durchgang der Elektronen durch ein homogenes elektrostatisches Bremsfeld nach der Diracschen Gleichung publiziert[1]), wo ich für den Fall des Durchgangs der Elektronen in das Gebiet der negativen Energiewerte entgegengesetzte Resultate wie Sauter in einer vor einigen Monaten erschienenen Arbeit[2]) erhalten habe. Da ich eine andere Rechnungsweise gebraucht habe, so erscheint es zweckmäßig, einige Bemerkungen darüber zu machen.

Die Problemstellung hat mich zu den Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{W-eFx}{c}\right)u+\frac{h}{2\pi i}\frac{dv}{dx}+mcv=0,\\ \left(\frac{W-eFx}{c}\right)v-\frac{h}{2\pi i}\frac{du}{dx}+mcu=0\end{aligned}\right\} \tag{1}$$

geführt, wo x die Richtung des Elektronenstromes, W die Elektronenenergie, F die bremsende Feldstärke, $u=\psi_4+\psi_1$; $v=\psi_4-\psi_1$ be-

[1]) S. Szczeniowski, C. R. Soc. Pol. de phys. **5**, 215, 1931.
[2]) F. Sauter, ZS. f. Phys. **69**, 741, 1931.

deuten. Im übrigen ist die Problemstellung die gleiche wie bei Sauter (l. c.).

Wenn man

$$\left.\begin{aligned} \frac{W - eFx}{c}\sqrt{\frac{2\pi c}{heF}} &= \zeta, \\ mc\sqrt{\frac{2\pi c}{heF}} &= k \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

setzt, nehmen die Gleichungen (1) die Form

$$\left.\begin{aligned} u\zeta + i\frac{du}{d\zeta} + kv &= 0, \\ v\zeta - i\frac{dv}{d\zeta} + ku &= 0 \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

an. Das sind auch Gleichungen, die Sauter erhalten hat, nur ist ζ gleich $-\xi$ in seiner Bezeichnung.

In der zitierten Arbeit habe ich gezeigt, daß man diese Gleichungen durch den Ansatz

$$\left.\begin{aligned} u_1 &= D_{-\frac{k^2 i}{2}}\left(\zeta\sqrt{\frac{2}{i}}\right), \\ v_1 &= -\sqrt{\frac{k^2}{2i}}D_{-\frac{k^2 i}{2}-1}\left(\zeta\sqrt{\frac{2}{i}}\right) \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

lösen kann. $D_n(z)$ bedeutet dabei die sogenannte Funktion des parabolischen Zylinders, d. h. eine spezielle Lösung der Gleichung

$$\frac{d^2\varphi}{dz^2} + \left(n + \frac{1}{2} - \frac{z^2}{4}\right)\varphi = 0. \tag{5}$$

Das andere Grundlösungssystem ist durch $u_2 = v_1^*$, $v_2 = u_1^*$ gegeben.

Man kann leicht zeigen, daß für $\zeta > k$, d. h. also für das klassische Stromgebiet, jede dieser Lösungen eine in der (+ oder —) x-Richtung fortschreitende Elektronenwelle repräsentiert.

Da die asymptotischen Reihenentwicklungen der Funktionen des parabolischen Zylinders für große Werte von n und z nur für den Fall, daß n einen positiven reellen Teil hat, von G. N. Watson gegeben worden sind[1]), habe ich die asymptotische Form dieser Lösungen nach einer Methode von Sexl[2]) durch die asymptotische Integration der Gleichung (5)

[1]) G. N. Watson, Proc. London Math. Soc. (2) **17**, 116, 1919, Nr. 2.
[2]) T. Sexl, ZS. f. Phys. **56**, 72, 1929.

bestimmt. In den Gebieten $|\zeta| > k$ führt diese Methode zu zwei Ausdrücken, deren jeder einer fortschreitenden Welle entspricht, also für $\zeta > k$ einer der Grundlösungen (4) asymptotisch gleich gesetzt werden kann. Das Koeffizientenverhältnis der asymptotischen Ausdrücke für u und v kann direkt aus den Gleichungen (3) bestimmt werden. Für $\zeta > k$ und für langsame Elektronen muß die Diracsche Wellenfunktion ψ_4 in die entsprechende Schrödingersche Funktion, also, wie ich schon früher gezeigt habe[1]), in die Hankelsche Funktion

$$\bar{\zeta}\, H^{(1),(2)}_{1/3}\left(\frac{2\sqrt{2k}}{3}\bar{\zeta}^{3/2}\right); \qquad \bar{\zeta} = \frac{W - mc^2 - eFx}{c}\sqrt{\frac{2\pi c}{heF}}$$

übergehen. Man kann zeigen, daß in der Tat die nach der Sexlschen Methode bestimmten Ausdrücke in die bekannten asymptotischen Ausdrücke für die Hankelschen Funktionen übergehen.

Ich habe nun auch für das Gebiet $\zeta < -k$ für die Lösungen (4) die Sexlschen Formen, die *einer* fortschreitenden Welle entsprechen, eingesetzt. Die in dieser Weise geführten Rechnungen geben aber nicht das richtige Resultat, da, wie mittels der von Sauter gegebenen Lösungen gezeigt werden kann, dieser Ansatz zu einer Unstetigkeit für $\zeta = 0$ führt. Die Sexlsche Methode gibt nämlich keine Anhaltspunkte für den Anschluß der asymptotischen Formen in Gebieten $\zeta > k$ und $\zeta < -k$, so, daß ich diesen Anschluß auf Umwegen suchen mußte.

Man kann nach der von Sauter benutzten Sattelpunktmethode die asymptotischen Ausdrücke für die Funktionen des parabolischen Zylinders mit genauen Koeffizienten berechnen. Da die asymptotischen Ausdrücke für die Funktionen $D_n(z)$ für große Werte von n und z für den hier vorkommenden Fall $R(n) \leqq 0$ [$R(n)$ — der reelle Teil von n] noch nicht publiziert worden sind, möchte ich die Resultate hier angeben.

Man hat, definitionsgemäß

$$D_n(z) = 2^{\frac{1}{2}n+\frac{1}{4}} z^{-\frac{1}{2}} W_{\frac{1}{2}n+\frac{1}{4},-\frac{1}{4}}\left(\tfrac{1}{2}z^2\right), \tag{6}$$

indem

$$W_{k,m}(z) = -\frac{1}{2\pi i}\Gamma\left(k+\frac{1}{2}-m\right) e^{-\frac{1}{2}z} z^k \int_{\infty}^{0+} (-t)^{-k-\frac{1}{2}+m}\left(1+\frac{t}{z}\right)^{k-\frac{1}{2}+m} e^{-t}\, dt \tag{7}$$

ist.

[1]) S. Szczeniowski, C. R. Soc. Pol. de phys. **5**, 91, 1930.

Die Bezeichnung des Integrals bedeutet einen Integrationsweg in der komplexen t-Ebene, der von der (positiven) Unendlichkeit kommend, den Verzweigungspunkt $t = 0$ im positiven Sinne umkreist und in die positive Unendlichkeit zurückkehrt. Man führt den Integrationsweg so, daß der andere Verzweigungspunkt $t = -z$ außerhalb bleibt, und $|\arg(-t)| < \pi$[1]). Für $|\arg z| < \pi$ kann man eine andere, der hier gegebenen äquivalente, Integraldarstellung von $W_{k,m}(z)$ benutzen, aus der folgt, daß in diesem Falle $W_{k,m}(z) = W_{k,-m}(z)$[2]).

Nach einer leichten Rechnung findet man, indem man $t = \zeta^2(s + i/2)$ setzt:

$$D_{-\frac{k^2 i}{2}}\left(\zeta\sqrt{\frac{2}{i}}\right) = -\frac{e^{\frac{\pi k^2}{4}}}{2\pi}\Gamma\left(\frac{1}{2}+\frac{k^2}{4i}\right)$$
$$\cdot 2^{\frac{k^2}{4i}}\zeta\int_{\infty}^{-\frac{i}{2}+}\left(s+\frac{i}{2}\right)^{-\frac{k^2}{4i}-\frac{1}{2}}\left(s-\frac{i}{2}\right)^{\frac{k^2}{4i}}e^{-\zeta^2 s}\,ds, \qquad (8)$$

wo der komplexe Integrationsweg mit Ausschluß des Verzweigungspunktes des Integrands $s = i/2$ geführt ist.

Nach der von Sauter gegebenen Sattelpunktmethode bekommt man daraus den asymptotischen Ausdruck:

$$D_{-\frac{k^2 i}{2}}\left(\zeta\sqrt{\frac{2}{i}}\right) = -\frac{i\cdot\Gamma\left(\frac{1}{2}+\frac{k^2}{4i}\right)}{2\sqrt{\pi}}\cdot 2^{\frac{k^2}{4i}}\cdot\frac{k}{\zeta\sqrt{w}}\,e^{\frac{i\zeta^2 w}{2}-\frac{k^2 i}{4}\ln\frac{1+w}{1-w}} \qquad (9)$$

mit $w = \sqrt{1-\frac{k^2}{\zeta^2}}$. Dieser Ausdruck gilt für $\zeta > k$.

Die von mir in der anfangs zitierten Arbeit gebrauchte Rechnungsweise war dem Gebrauche der durch die Ausdrücke (6) und (7) gegebenen Definition der Funktion $D_n(z)$ für alle z-Werte äquivalent. Der Punkt $z = 0$ ist aber, wie auch aus den Resultaten von Sauter folgt, ein Verzweigungspunkt für die Darstellung (7) der Funktion $W_{k,m}(z)$, und deshalb

---

[1]) E. T. Whittaker u. G. N. Watson, A Course of Modern Analysis, 3. Aufl. 1920, S. 339 u. 347.

[2]) E. T. Whittaker and G. N. Watson, l. c. S. 343.

bekommt man in dem Ausdruck (8) eine Diskontinuität für $\zeta = 0$. Man bekommt mittels einer anderen Integraldarstellung der Funktion $W_{k,m}(z)$ [Integral vom Barnesschen Typus[1])] eine für alle z-Werte brauchbare Definition von $D_n(z)$, nämlich

$$D_n(z) = 2^{\frac{1}{2}n}\left\{\frac{\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2}-\frac{1}{2}n\right)} e^{-\frac{1}{4}z^2}\, {}_1F_1\left(-\frac{1}{2}n, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}z^2\right)\right.$$

$$\left. + \frac{z}{\sqrt{2}}\frac{\Gamma\left(-\frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(-\frac{1}{2}n\right)} e^{-\frac{1}{4}z^2}\, {}_1F_1\left(\frac{1}{2}-\frac{1}{2}n, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}z^2\right)\right\}. \qquad (10)$$

Es ist also

$$D_{-\frac{k^2 i}{2}}\left(\zeta\sqrt{\frac{2}{i}}\right) = \frac{\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)\cdot 2^{\frac{k^2}{4i}}}{\Gamma\left(\frac{1}{2}+\frac{k^2 i}{4}\right)}\left\{e^{\frac{i\zeta^2}{2}}\, {}_1F_1\left(-\frac{k^2}{4i}, \frac{1}{2}, -i\zeta^2\right)\right.$$

$$\left. + \frac{\Gamma\left(-\frac{1}{2}\right)\Gamma\left(\frac{1}{2}+\frac{k^2 i}{4}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)\Gamma\left(\frac{k^2 i}{4}\right)\sqrt{i}}\zeta e^{\frac{i\zeta^2}{2}}\, {}_1F_1\left(-\frac{k^2}{4i}+\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, -i\zeta^2\right)\right\}. \qquad (11)$$

In den Ausdrücken (10) und (11) bedeutet ${}_1F_1(\alpha, \beta, x)$ eine entartete hypergeometrische Funktion in der Kummerschen Bezeichnung. Für solche Werte von ζ, daß $-\frac{\pi}{4} < \arg\zeta < \frac{3\pi}{4}$, ist die Definition (11) der Definition (8) äquivalent. Die Integraldarstellung (8) ist also für $\zeta > k$ brauchbar, muß aber für $\zeta < -k$ durch (11) ersetzt werden.

Nun bekommt man leicht mittels asymptotischer Ausdrücke für die Γ-Funktionen

$$\frac{\Gamma\left(\frac{1}{2}+\frac{k^2 i}{4}\right)}{\Gamma\left(\frac{k^2 i}{4}\right)} = \frac{k\sqrt{i}}{2}; \qquad (12)$$

[1]) E. T. Whittaker and G. N. Watson, l. c. S. 346.

es gilt weiter $\Gamma(-1/2) = -2\Gamma(1/2) = -2\sqrt{\pi}$, so daß näherungsweise für große k-Werte:

$$D_{-\frac{k^2 i}{2}}\left(\zeta\sqrt{\frac{2}{i}}\right) = \frac{2^{\frac{k^2}{4i}}\sqrt{\pi}}{\Gamma\left(\frac{1}{2}+\frac{k^2 i}{4}\right)}\left\{e^{\frac{i\zeta^2}{2}}\,{}_1F_1\left(-\frac{k^2}{4i},\frac{1}{2},-i\zeta^2\right)\right.$$
$$\left. -k\zeta e^{\frac{i\zeta^2}{2}}\,{}_1F_1\left(\frac{1}{2}-\frac{k^2}{4i},\frac{3}{2},-i\zeta^2\right)\right\}. \qquad (13)$$

Die asymptotischen Ausdrücke für die Funktionen

$$e^{\frac{i\zeta^2}{2}}\,{}_1F_1\left(-\frac{k^2}{4i},\frac{1}{2},-i\zeta^2\right) \quad \text{und} \quad -k\zeta e^{\frac{i\zeta^2}{2}}\,{}_1F_1\left(\frac{1}{2}-\frac{k^2}{4i},\frac{3}{2},-i\zeta^2\right)$$

hat Sauter in seiner hier schon zitierten Arbeit gegeben. Indem man diese Ausdrücke benutzt, bekommt man für $\zeta < -k$:

$$D_{-\frac{k^2 i}{2}}\left(\zeta\sqrt{\frac{2}{i}}\right)$$
$$= -\frac{\sqrt{\pi}\cdot 2^{\frac{k^2}{4i}}}{\Gamma\left(\frac{1}{2}+\frac{k^2 i}{4}\right)}\frac{k\,e^{\frac{\pi k^2}{4}}}{2\zeta\sqrt{w}}\left\{\frac{i\,e^{-\frac{i\zeta^2 w}{2}+\frac{k^2 i}{4}\ln\frac{1+w}{1-w}}}{\sqrt{1+w}}+\frac{e^{\frac{i\zeta^2 w}{2}-\frac{k^2 i}{4}\ln\frac{1+w}{1-w}}}{\sqrt{1-w}}\right\}. \qquad (14)$$

Einen entsprechenden Ausdruck bekommt man für die Funktion

$$D_{-\frac{k^2 i}{2}-1}\left(\zeta\sqrt{\frac{2}{i}}\right).$$

Man sieht also, daß, indem im Gebiet $\zeta > k$ die Lösung (4), wie aus (9) folgt, einer fortschreitenden Elektronenwelle entspricht, die Fortsetzung dieser Lösung im Gebiet $\zeta < -k$ zweien in entgegengesetzten Richtungen fortschreitenden Wellen entspricht, deren Amplituden, wie gezeigt werden kann, in erster Näherung einander gleich und größenordnungsmäßig im Verhältnis

$$\frac{e^{\frac{\pi k^2}{4}}}{\Gamma\left(\frac{1}{2}+\frac{k^2 i}{4}\right)\cdot\Gamma\left(\frac{1}{2}+\frac{k^2}{4i}\right)} \cong e^{\frac{\pi k^2}{2}}$$

größer als die Amplitude im Gebiet $\zeta > k$ sind. Die Stromstärken in beiden Gebieten sind indessen gleich, wie aus den Gleichungen (1) folgt.

Die Rechnung mit Hilfe der oben gegebenen asymptotischen Ausdrücke (9) und (14) für die Funktionen des parabolischen Zylinders führt nun zu demselben Resultat, welches Sauter erhielt, daß nämlich der Durchlaßkoeffizient der homogenen Bremsfeldschwelle in das Gebiet der negativen Energie in erster Näherung gleich $e^{-\frac{\pi k^2}{2}}$ ist.

In der hier angegebenen Weise, nämlich mit Hilfe der Ausdrücke (6) und (7) für $|\arg z| < \pi/2$, und (10) für andere Werte von $\arg z$, kann man allgemeine asymptotische Ausdrücke für die Funktionen $D_n(z)$ für große absolute Werte von n und z bekommen. Die ausschließliche Benutzung des Ausdruckes (10) für das ganze z-Gebiet würde in dem hier durchgerechneten Falle für $\zeta > k$ in der ersten Näherung zu

$$D_{-\frac{k^2 i}{2}}\left(\zeta\sqrt{\frac{2}{i}}\right) = 0$$

führen.

Lemberg, Institut für Theoretische Physik der Universität.

Zur Theorie der elektrolytischen Ventilwirkung.

Von **W. J. Müller** in Wien.

(Eingegangen am 10. November 1931.)

Die Theorie, daß eine massive Oxyd- oder Hydroxydschicht sowohl der Träger des Widerstandes als auch der Kapazität bei einer Sperrelektrode darstellt, und daß somit die Theorie einer Gasschicht von Güntherschulze aufzugeben sei, ist schon im Jahre 1929 in meiner Arbeit mit Konopicky über das anodische Verhalten des Aluminiums ausgesprochen und begründet worden. Der Anspruch von Güntherschulze und Betz, dies erstmalig in ihren Versuchen am Tantal begründet zu haben, ist hinfällig. — Die Einwände von Güntherschulze gegen die elektroosmotische Theorie des Effektes beruhen auf einer falschen Annahme Güntherschulzes über die Porosität derartiger Schichten. Es handelt sich, wie es sich aus unseren Veröffentlichungen ergibt, nicht um eine grobporöse Schicht, welche nach unserer Theorie keinen Sperreffekt geben kann und nach Versuchen Güntherschulzes keinen ergibt, sondern um eine praktisch massive Schicht, von der nur der 10^5- bis 10^7-Teil von Poren eingenommen ist und welcher daher, wie wir zuerst am Aluminium und jetzt Güntherschulze am Tantal zeigte, praktisch die Kapazität einer massiven Schicht zeigen muß. — Die Versuche von Güntherschulze und Betz sind nach der elektroosmotischen Theorie ohne weiteres erklärlich. Irgendeinen zwingenden Grund, von der elektroosmotischen Theorie abzugehen, ist nach Aufklärung des grundsätzlichen Irrtums bezüglich der Porosität nicht vorhanden, so daß die Notwendigkeit der Theorie der unipolaren Leitung in der Deckschicht nicht erwiesen ist.

In einer Arbeit mit Konopicky[1]) habe ich im Jahre 1929 Versuche angegeben, welche zu dem Schluß geführt haben, daß die frühere Theorie der Ventilwirkung von Güntherschulze nicht richtig sein kann. In dieser Arbeit haben wir, gestützt auf eine Reihe von Experimenten, gezeigt (S. 358), *daß die feste Schicht aus Aluminiumhydroxyd der Sitz sowohl des Widerstandes wie der Kapazität ist und somit die Erklärung der Kapazität durch eine Sauerstoffschicht nicht richtig sein kann.* Es wurde die Theorie aufgestellt, daß die elektrolytische Ventilwirkung auf einer elektroosmotischen Erscheinung beruht, eine Theorie, welche mit ganz anderen Begründungen ungefähr gleichzeitig von Dobiaš, Kramp und Lebedinskaya[2]) aufgestellt wurde.

Nun teilen Güntherschulze und Betz[3]) in einer Arbeit über „Neue Untersuchungen über die elektrolytische Ventilwirkung", jetzt Versuche mit, welche dazu zwingen sollen, die früher von Güntherschulze an-

[1]) W. J. Müller u. K. Konopicky, ZS. f. phys. Chem. **148**, 143, 1929.
[2]) A. Dobiaš, L. Kramp u. O. Lebedinskaya, ZS. f. Phys. **61**, 852, 1930.
[3]) A. Güntherschulze u. H. Betz, ebenda **68**, 145, 1931.

gegebene Theorie der Ventilwirkung, wonach die Ursache der Ventilwirkung eine Gasschicht in den Poren einer wesentlich dickeren Oxydschicht auf der Oberfläche des Ventilmetalls sei, aufzugeben.

Diese Arbeit bestätigt also die von mir mit Konopicky festgestellte Tatsache, daß die Schicht allein Träger von Widerstand und Kapazität ist und gibt die frühere Theorie von Güntherschulze auch von seiner Seite auf.

Da die Darstellung des Sachverhaltes in der Arbeit von Güntherschulze und Betz nicht ganz klar ist, bin ich gezwungen, auf die Entwicklung der Theorie der Ventilwirkung an dieser Stelle etwas näher einzugehen.

1. Bei Untersuchungen der Zeiterscheinungen bei der Passivität von Metallen, welche lediglich auf Bedeckungspassivität beruhen, hatten wir in einer großen Reihe von Fällen gefunden, daß die Bedeckung einer Oberfläche bei anodischer Bildung einer Deckschicht niemals eine vollständige ist, sondern daß nach Erreichung einer gewissen freien Porenfläche die Bedeckung nach einem Gesetz vor sich geht, das wir als Tiefenbedeckungsgesetz bezeichnen[1]). Aus der Ableitung dieses Gesetzes ergibt sich, daß in diesem Falle sich die freie Porenfläche nicht mehr verändert, sondern konstant bleibt, während die Schicht in der Dicke wächst. Der Zusammenhang von Zeit und Stromstärke ergibt sich nach diesem Gesetz zu

$$t_1 - t_0 = B\,(i_1^2 - i_0^2). \qquad (1)$$

Bei Durchsicht der Literatur fanden wir, daß Meserve[2]) festgestellt hat, daß das Wachstum der Sperrschicht einer formierten Aluminiumelektrode nach Erreichung einer konstanten Spannung so vor sich geht, daß das Quadrat der Stromstärke umgekehrt proportional der verflossenen Zeit ist, wenn seit Beginn der Formierung eine gewisse Zeit verflossen war, was mit dem von uns gefundenen Tiefenbedeckungsgesetz identisch ist. Durch besondere Versuche konnten wir zeigen, daß dieses Gesetz für den Durchgang eines Stromes bei konstanter Spannung bei Aluminium als Anode gültig ist.

In einer Arbeit[3]), die sich an eine Polemik von Güntherschulze[4]) anschloß, konnten wir graphisch zeigen, daß die von Güntherschulze benutzte Art der Formierung (Konstanthalten des Stromes bei zeitlicher Änderung der Spannung) Formierungskurven ergibt, die aus Strom-Zeit-

---

[1]) W. J. Müller u. K. Konopicky, Monatshefte f. Chem. **50**, 861, 1928.
[2]) W. E. Meserve, Phys. Rev. **30**, 265, 1927.
[3]) W. J. Müller u. K. Konopicky, ZS. f. phys. Chem. (A) **45**,1 241, 1929.
[4]) A. Güntherschulze, ebenda (A) **143**, 62, 1929.

kurven bei konstanter Spannung in einfacher Weise konstruiert werden konnten. Damit war der Nachweis erbracht, daß die auf dem Aluminium aufliegende Schicht nicht absolut konstant war, sondern in dauerndem, wenn auch kleinem Wachstum begriffen war, was ja auch Meserve festgestellt hatte. Da das Tiefenwachstumsgesetz das Vorhandensein von Poren voraussetzt, war damit auch der poröse Charakter der Schicht nachgewiesen. Auf die Porengröße wird etwas später eingegangen.

2. Durch Kapazitätsmessungen an formierten Aluminiumelektroden nach zwei Methoden konnte nachgewiesen werden, daß dieselben Schichtträger des Widerstandes und der Kapazität waren. Wenn dies der Fall wäre, müßten in einer Glimmlampenschaltung nach Schallreuter durch Einschalten einer Aluminiumsperrzelle an einer geeigneten Stelle Schwankungen erhalten werden, deren Perioden sich aus der Formel

$$t = R c \ln \frac{E - V_0}{E - V_Z} \tag{2}$$

ergeben.

In der Tat erhielt man auf diese Art Schwankungen und konnte durch Nebenschaltung von Kapazität und Widerstand diese Parameter der Schicht ermitteln, wobei sich konform mit den Folgerungen aus dem Tiefenbedeckungsgesetz ergibt, daß bei längerer zeitlicher Erstreckung des Versuchs die Kapazität sinkt, der Widerstand wächst und das Produkt aus Kapazität und Widerstand konstant bleibt. Auch die Messungen des Spannungsabfalles einer vorformierten Ventilelektrode mit Hilfe der Elektronenröhre ergaben, daß nach einiger Formierungsdauer der Zeitabfall entsprechend dem Gesetz

$$t = R c \ln \frac{E_0}{E} \tag{3}$$

verlief. Die Einwände gegen die geschilderten Versuche, welche Güntherschulze in einer polemischen Arbeit, l. c., erhob, konnte er in einer Besprechung nicht aufrechterhalten, bei welcher über den theoretischen Standpunkt jedoch keine Einigung erzielt wurde. Allerdings wurde dort vereinbart, daß die genannten weiteren Versuche zur Klärung im *Einverständnis* vorgenommen werden sollten.

Das Gesagte zeigt klar, daß Güntherschulze und Betz in ihrer jetzigen Arbeit die Tatsache, daß schon die Versuche von Konopicky und mir dazu gezwungen haben, die frühere Theorie von Güntherschulze aufzugeben, verschwiegen hatten. Es ist selbstverständlich zu begrüßen, daß die Versuche von Güntherschulze und Betz am Tantal

unsere an Aluminium in dieser Richtung gemachten Feststellungen bestätigen.

Nachdem hiermit festgestellt ist, daß Güntherschulze den wichtigsten Teil der Theorie von Müller und Konopicky, daß nämlich eine Oxyd- oder Hydroxydschicht ohne Mitwirkung einer eingelagerten Gasschicht Träger der Sperreigenschaften ist, übernommen hat, wende ich mich zu den Einwänden, welche er gegen die elektroosmotische Theorie dieses Effektes erhebt.

Der, soweit ich sehe, wichtigste Einwand von Güntherschulze und Betz ist der, daß nach ihren Kapazitätsmessungen die Schicht von Tantaloxyd massiv und nicht porös sei. Das Mißverständnis, das in diesem Einwand liegt, ist das, daß Güntherschulze und Betz annehmen, daß nach der elektroosmotischen Theorie eine *grob poröse* Struktur vorhanden sein muß. In anderem Zusammenhang habe ich gezeigt[1]), daß die Bedeckungspolarisation, welche sich bei Vorhandensein einer Deckschicht mit Poren zeigt, erst bei einer sehr kleinen Restoberfläche der Poren wirksam wird, einer Oberfläche, die sich aus Versuchen am Aluminium zu etwa 10^{-5} bis 10^{-6} auf 1 cm² gesamte Fläche berechnet[2]).

Wenn eine solche Elektrode als Sperrelektrode wirkt, so kann natürlich, wie eine einfache Überlegung zeigt, die Porenoberfläche nicht größer, sondern eher kleiner als diese Zahl sein.

Eine Fläche, welche aber etwa den 10^5. bis 10^6. Teil an Poren enthält, erscheint sowohl optisch wie elektrisch vollkommen massiv. Der Einwand von Güntherschulze und Betz kommt eben nur daher, daß sie willkürlich eine Definition der „porösen Elektrode" geben, die mit der von uns gegebenen Definition nicht übereinstimmt.

Auf Grund der elektroosmotischen Theorie konnten die Zeiterscheinungen, welche sich bei Beobachtungen der Einstellung der Stromstärke bei kathodischer Beanspruchung einer formierten Aluminiumelektrode ergeben, quantitativ wiedergegeben werden[3]).

Güntherschulze und Betz gehen auf diese quantitativen Ergebnisse der Theorie überhaupt nicht ein; es scheint aber aus ihren Ausführungen hervorzugehen, daß auch beim Tantal beim Umschalten Zeitphänomene hereinspielen. Nimmt man, wie Güntherschulze das vorschlägt, lediglich eine unipolare Leitung in der Deckschicht an, so ist hiernach eine Zeitabhängigkeit der Einstellung nicht einzusehen.

---

[1]) W. J. Müller, Monatshefte f. Chem. **52**, 221, 1929.
[2]) W. J. Müller, l. c. S. 225.
[3]) W. J. Müller, l. c. S. 360ff.

Was das Verhalten bei der sogenannten Funkenspannung anlangt, die Güntherschulze und Betz als eines der interessantesten Probleme der elektrolytischen Ventile bezeichnen, haben wir an Hand früherer von Güntherschulze veröffentlichter Versuche gezeigt, daß diese Funkenspannung sowohl für Aluminiumelektroden wie auch für Tantalsperrelektroden in weiten Grenzen dem Gesetz gehorcht $e^3 \varkappa = \text{const}$, wo e die Funkenspannung und $\varkappa$ die Leitfähigkeit des Elektrolyten bedeutet. Dieses Gesetz ergibt sich aus der elektroosmotischen Theorie, wenn man das Funkenspiel als thermischen Effekt in den Poren, analog dem Effekt des Simonunterbrechers deutet.

Wien, den 7. November 1931.

Zur Frage der chemischen Bindung. II.

Zum Verständnis der organischen Chemie.

Von **F. Hund** in Leipzig.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 22. November 1931.)

Aus Überlegungen zur Deutung der chemischen Bindung (Slater, Pauling u. a.) folgt ein einfaches System von Valenzregeln. Im Falle lokalisierter Bindungen führt es auf das empirisch begründete Regelsystem der organischen Chemie, wenn man noch gewisse Annahmen über die Größe von Energien hinzufügt. Als Beispiel nichtlokalisierter Bindungen wird das Benzol behandelt. Im Anhang wird die Gültigkeit der gemachten Annahme über die Energien geprüft.

Die große Mannigfaltigkeit der Verbindungen der organischen Chemie leitet der Chemiker aus wenigen einfachen Regeln ab; unter ihnen stehen an erster Stelle solche Regeln, die die Valenz betreffen. Da die Einordnung der Valenz in die Quantentheorie der Atome und Molekeln weitgehend gelungen zu sein scheint, ist es an der Zeit, nachzuprüfen, ob die quantentheoretisch fundierten Valenzeigenschaften mit den Valenzregeln der organischen Chemie übereinstimmen. Bei dieser Untersuchung wird sich zeigen, daß die aus qualitativen Annahmen über die Größenordnung der verschiedenen Kräfte in der Molekel und aus den Symmetrieverhältnissen abgeleiteten und daher ziemlich gesicherten Sätze *ein System der organischen Chemie* ergeben, *das*, auch was die Valenzregeln anlangt, *mehr Möglichkeiten liefert, als in der Natur befolgt werden.* Nimmt man noch einige mehr quantitative Aussagen, die aber die Zulässigkeit, bestimmte Störungsverfahren beim ersten Schritt abzubrechen, voraussetzen und weniger sicher erscheinen, hinzu, so kann man *das empirische Valenzregelsystem* der organischen Chemiker erhalten.

Die wesentlichen Fortschritte in der neueren Zeit zur Lösung der aufgeworfenen Frage sind von Slater und Pauling gemacht worden durch ihre Deutung der gewinkelten Valenz[1]).

Wir beschränken uns hier auf die Auffassungen der chemischen Bindung, die die Eigenfunktion der Molekel annähert durch Kombinationen (Summen von Produkten) von Eigenfunktionen einzelner Elektronen in den Zentralfeldern der beteiligten Atome. Von diesen Auffassungen sind zwei genauer durchgeführt [in einer früheren Arbeit[2]) b) und c) genannt]. Slater

[1]) J. C. Slater, Phys. Rev. **37**, 481; **38**, 1109, 1931. L. Pauling, Journ. Amer. Chem. Soc. **53**, 1367, 1931.

[2]) F. Hund, ZS. f. Phys. **73**, 1, 1931 (im folgenden I genannt).

(Auffassung b) denkt sich den Zustand der Molekel durch Quantenzahlen der einzelnen Elektronen der beteiligten Atome beschrieben. Dadurch wird vor Einführung der Wechselwirkung zwischen den Elektronen untereinander und den Elektronen mit den fremden Atomen ein Zustand von im allgemeinen hoher Entartung gegeben. Slater beschränkt sich nun auf diejenigen der oben genannten Kombinationen, die diesen Zustand beschreiben und berechnet nach Einführung der Wechselwirkungen die chemischen Energien gleichzeitig mit der Aufspaltung der Atomterme. Von Bindung spricht er, wenn das oder die hauptsächlich in der Energie auftretenden (negativ angenommenen) *Austauschintegrale*

$$\int H(1,2)\,\psi(1)\,\varphi(2)\,\varphi(1)\,\psi(2)\,d\tau_1\,d\tau_2$$

positiven Faktor haben. Der allgemeine Fall läßt sich nicht einfach beschreiben; in wichtigen Fällen ist es aber so, daß für die Bindung zwischen zwei Atomen gerade ein Austauschglied wesentlich ist, in das zwei Elektroneneigenfunktionen, je eine aus den beiden Atomen, eingehen, und daß diese Elektroneneigenfunktionen zu keiner anderen Bindung beitragen. Man erhält also gerade das, was dem chemischen Valenzstrich entspricht. Wir sprechen dann von *lokalisierten Bindungen*.

Eine primitivere Auffassung[1]) (c) beschränkt sich auf solche Kombinationen, die aus Eigenfunktionen der einzelnen Elektronen der Molekel

[1]) F. Hund, I. Das Verhältnis der Auffassungen b) und c) sei noch einmal kurz am Falle zweier Atome mit je einem Elektron (Eigenfunktionen a und b) erläutert. Ein allgemeines Verfahren, das auch die betrachteten mit umfaßt, besteht darin, die Eigenfunktion der Molekel durch die Eigenfunktionen aller Zustände der beiden Atome anzunähern. Für großen Abstand kommen natürlich nur die Grundzustände wesentlich in Betracht. Für geringere Abstände sind auch die höheren Terme von Einfluß (diesen untersuchen ja London und Eisenschitz). Für die wirklichen Abstände in der Molekel dürften aber auch gerade die Ionenterme Einfluß haben, da sie allein wegen der elektrostatischen Anziehung starke Bindung geben. Wenn wir nur die tiefsten Atom- und Ionenterme mitnehmen, so bedeutet das eine Darstellung der Eigenfunktion der Molekel in der Form:

Singulett: $a(1)\,b(2) + b(1)\,a(2) + \lambda\,a(1)\,a(2) + \mu\,b(1)\,b(2)$,
Triplett: $a(1)\,b(2) - b(1)\,a(2)$.

Auffassung b) und c) entstehen daraus durch Einengung der Eigenfunktionen. Slater (b) setzt mit Heitler und London $\lambda = \mu = 0$. Auffassung c) berücksichtigt diejenigen der angegebenen Kombinationen, die Produkte von Funktionen je eines Elektrons sind. Zwei davon sind die Singulettfunktionen mit $\lambda = \mu = 1$ und $\lambda = \mu = -1$. Die anderen sind

$$a(1)\,a(2) - b(1)\,b(2) \mp [a(1)\,b(2) - b(1)\,a(2)] = [a(1) \pm b(1)][a(2) \mp b(2)].$$

Die in der Hamiltonfunktion auftretenden Wechselwirkungen von Elektronen werden durch eine Abschirmung ersetzt, in der Rechnung tritt dann nichts Schlimmeres auf als Integrale, die nur Koordinaten eines einzigen Elektrons

zusammengesetzt sind. Hier tritt Bindung dann ein, wenn Eigenfunktionen der Elektronen in der Molekel durch Addition von Eigenfunktionen der Elektronen in Zentralfeldern entstehen, wenn also *Resonanzintegrale* ($\int u\psi\varphi d\tau$) positiven Faktor haben. In vielen Fällen sind an einer solchen Bindung gerade zwei Eigenfunktionen von Elektronen der beiden benachbarten Atome beteiligt, man erhält also wieder das durch den Valenzstrich bezeichnete Verhalten. In der Auffassung c) wird die chemische Bindung als ein grober Effekt betrachtet, der auch in einem Modell auftritt, das die feinere (nicht durch Abschirmung darstellbare) Wechselwirkung der Elektronen vernachlässigt. Die für uns wesentlichen Ergebnisse der beiden Auffassungen stimmen überein[1]).

Nach ihnen sind die verschiedenen *Valenzen* (als Inbegriffe der Bindungsmöglichkeiten eines Atoms) bestimmt durch die außerhalb von abgeschlossenen Schalen vorhandenen oder an abgeschlossenen Schalen fehlenden Elektronen der Atome. Es gibt s-, p-, p^2-, p^3-, q-, q^2-, q^3-, q^4-Valenzen und die Übergänge zwischen s, q und p. Von einer q^n-Valenz sprechen wir, wenn s- und p-Elektronen ungefähr gleich stark gebunden sind (die Mg-Valenz ist eine q^2-, die C-Valenz eine q^4-Valenz)[2]).

Die *lokalisierten Bindungen* sind σ- oder π-Bindungen oder aus solchen zusammengesetzte Mehrfachbindungen[3]). σ-Bindungen sind „drehbar", π-Bindungen und $\sigma\pi$-Doppelbindungen (Hückel) sind „nicht drehbar". Genau genommen gehört zum Wegfall der Drehbarkeit außer der π-Bindung noch eine Asymmetrie der Molekel zur Achse dieser Bindung; wir wollen aber auf diesen von Hückel ja genau auseinandergesetzten Umstand nicht nochmal eingehen[4]). Von einer s-Valenz kann nur eine σ-Bindung ausgehen. Von einer p^2- oder p^3-Valenz kann keine $\sigma\sigma$-Doppelbindung ausgehen; zwei σ-Bindungen, die von p^2 oder p^3 ausgehen, müssen einen Winkel

---

enthalten und sich anschaulich interpretieren lassen. Der Einfluß der feineren Wechselwirkung, der noch hinzukommt (und die Symmetrisierung der Eigenfunktionen in den Elektronen erfordert), ist dann qualitativ wie bei Atomspektren; in unserem Beispiel bedeutet er die Aufspaltung eines Terms in ein Triplett und ein Singulett, die, verglichen mit den chemischen Kräften, klein ist. Auffassung c) ist für große Kernabstände keine brauchbare Näherung. Ihren Hauptvorteil sehen wir außer in der Einfachheit noch in der Möglichkeit, das Zuordnungsschema anzuwenden.

[1]) Einige Ergebnisse (z. B. über die gewinkelte Valenz) erscheinen in b) als Folge grob quantitativer Unterschiede von Werten der Austauschintegrale, während sie in c) schon qualitativ herauskommen (Resonanzintegrale werden Null, wo Austauschintegrale nur klein werden).

[2]) Vgl. I, S. 28.

[3]) Wir schreiben also σ und π, wo in I σ^2 und π^2 steht.

[4]) Vgl. auch I, S. 29 f.

bilden. Drei von p^3 ausgehende σ-Bindungen dürfen nicht in einer Ebene liegen. Von q^3 kann keine dreifache σ-Bindung ausgehen, auch keine $\sigma\sigma$-Doppelbindung mit genau gegenüberliegender σ-Bindung. Vier von q^4 ausgehende σ-Bindungen liegen nicht in einer Ebene.

Da wir bei Molekeln aus vielen Atomen nur im Falle lokalisierter Bindungen (sie entsprechen dem Valenzstrich) einfache Ergebnisse erhalten, so müssen wir genauer untersuchen, wann wir lokalisierte Bindungen annehmen dürfen. In der Auffassung c) bedeutet Lokalisierung aller Bindungen, daß die Eigenfunktion des Grundzustandes der Molekel in der Form geschrieben wird

$$\chi_{ab}(1)\chi_{ae}(2)\ldots,$$

wo jeder Faktor χ eine Linearkombination von nur zwei Eigenfunktionen von Elektronen in Zentralfeldern ist:

$$\chi_{a\gamma b}(1) = \lambda a(1) + \mu b(1),$$

die aus zwei verschiedenen Atomen stammen (natürlich kommen nur Nachbarn in Betracht) und λa und μb zwischen den Atomen sich addieren.

Die aus (1) durch Permutieren der Elektronennummern und Linearkombinieren entstehenden Eigenfunktionen richtiger Symmetrie braucht man nicht zu bilden, solange man in erster Näherung die chemische Bindung als groß gegen den Einfluß der feineren Wechselwirkung der Elektronen ansieht (es genügt dann Einführung einer Abschirmung).

In dem früher[1]) behandelten Beispiel $s - p^2 - s$ mit dem notwendigen Winkel bei p^2 sind die zunächst einzuführenden Eigenfunktionen der einzelnen Elektronen der Molekel so, daß die Bindungen nicht lokalisiert sind. Man kann aber durch eine kleine Verschlechterung der Annäherung, die nicht schlimmer ist als die Vernachlässigung der feineren Wechselwirkung der Elektronen, Lokalisierung erreichen.

Seien (wie früher) der Einfachheit halber die beiden Atome mit s-Valenzen und die Abstände gleich, ψ die p-Eigenfunktion, deren Knotenebene die zur Ebene der drei Atome senkrechte Symmetriebene ist, χ die p-Eigenfunktion, die zu beiden Ebenen symmetrisch ist und φ und ω die s-Eigenfunktionen, so haben wir die Eigenfunktion der Molekel durch

$$\left.\begin{aligned}\psi + \lambda(\varphi - \omega),\\ \chi + \mu(\varphi + \omega)\end{aligned}\right\} \quad (1)$$

anzunähern. Jede Kombination liefert zwei Eigenfunktionen, von denen eine bindet. In der Molekel besetzen also die vier Elektronen gerade die bindenden Zustände. Die Bindungen sind aber nicht lokalisiert. Nehmen wir aber Summe und Differenz der angegebenen Funktionen

$$\left.\begin{aligned}(\psi + \chi) + \nu\varphi + \varkappa\omega,\\ (\psi - \chi) - \nu\omega - \varkappa\varphi,\end{aligned}\right\} \quad (2)$$

[1]) I, S. 24f.

so zerstören wir die richtige Symmetrie gegenüber dem Kerngerüst; wir erhalten aber Lokalisierung[1]), indem $\varkappa$ wesentlich kleiner wird als ν. Sie ist am besten, wenn der Winkel bei p^2 ein rechter ist ($\varkappa = 0$). Die Einführung der lokalisierten Eigenfunktionen (2) bedeutet eine Verschlechterung; wir können nämlich von ihnen aus die Rechnung verbessern, indem wir Linearkombinationen zulassen. Die Rechnung ergibt dann automatisch Eigenfunktionen „richtiger Symmetrie". Verzichten wir auf die Symmetrie in den Elektronen, so erhalten wir die Eigenfunktionen (1). Die Verschlechterung ist gering, wenn die durch Symmetrisierung in den Kernen auftretenden Glieder der Energie klein sind gegen die chemische Energie; wir können dies hier annehmen, da wegen der Eindeutigkeit der Besetzung der Zustände im Gesamtterm durch Symmetrisierung keine Aufspaltung eintritt.

Im Beispiel $s - q^2 - s$ bei gestreckter Anordnung [in χ-Richtung; s-Eigenfunktion φ und ω, q-Eigenfunktionen, die für σ-Bindung in Betracht kommen, $\vartheta = f(r)$ und $\xi = \chi g(r)$] sind die Eigenfunktionen der Elektronen in der Molekel mit richtiger Symmetrie wieder

$$\vartheta + \lambda(\varphi + \omega),$$
$$\xi + \mu(\varphi - \omega),$$

wir lokalisieren die Bindung durch Einführen der Summe und Differenz

$$\vartheta + \xi + \nu\varphi + \varkappa\omega,$$
$$\vartheta - \xi + \nu\omega + \varkappa\varphi.$$

Im allgemeinen läßt sich *Lokalisierung* oder wenigstens genäherte Lokalisierung erreichen, wenn in jedem Atom genügend Eigenfunktionen einzelner Elektronen vorhanden sind, die für die Bindung in Betracht kommen, und genügend Elektronen für die Elektroneneigenfunktionen der Molekel (Eindeutigkeit der Besetzung der Zustände).

Im Falle sps oder sqs mit drei Elektronen ist die Lokalisierung eine schlechte Näherung, da bei der Symmetrisierung Termaufspaltung eintritt. Die wirkliche Elektronenverteilung muß ja auch bei gleichen s-Atomen und Abständen in ihnen symmetrisch sein. (Der stabile Zustand wird hier allerdings meist ein Fall ungleicher Abstände sein, nämlich eine s—p-Molekel und ein s-Atom.)

Betrachtet man jetzt die *Gesamtheit der* unter der Annahme lokalisierter Bindungen aufgestellten *Regeln*, so sieht man, daß sie *noch nicht das System der organischen Chemie* liefern. Vielmehr sind nach diesen Regeln weit mehr Verbindungen möglich, als der Organiker kennt. So scheint am O-Atom immer ein Winkel zu sein; die Einfachbindungen scheinen alle „drehbar", die Mehrfachbindungen „nicht drehbar" zu sein.

Von Regeln, die dem Übergang von homöopolarer zu heteropolarer Bindung angehören und die sich auch theoretisch begründen ließen, wollen wir hier absehen, da sie in der organischen Chemie nur in zweiter Linie in Betracht kommen. Dann bleiben uns für die Reduktion unseres theoretisch abgeleiteten Systems von Regeln über Valenzen und Bindungen noch Untersuchungen über die *relative Festigkeit der verschiedenen in einem*

[1]) Man sieht, wie die Überlegung der Slater-Paulingschen entspricht.

gegebenen Falle möglichen Bindungen (wie es auch Slater und Pauling taten). Einige solcher möglichen Anordnungen von Bindungen um eine Valenz sind durch ihre Symmetrie ausgezeichnet und daher ist ihre Bevorzugung plausibel, wie die Anordnung der vier von q^4 ausgehenden σ-Bindungen in Form des regulären Tetraeders. Bei anderen Anordnungen kommt es auf quantitative Unterschiede an (wie die Bevorzugung der σ- vor der π-Bindung bei Slater und Pauling); da müssen wir sehr vorsichtig sein, da keine der bisher durchgeführten Näherungsmethoden bei den Kernabständen, die in der Molekel vorkommen, noch brauchbar konvergiert. Wir müssen wohl so verfahren, daß wir gewisse in der rohen Näherungsrechnung sich ergebende Unterschiede als Hypothesen einführen.

Wenn eine p-, p^2- oder p^3-Valenz durch s-Valenzen abgesättigt wird, gehen von ihr nur σ-Bindungen aus. Die relative Festigkeit von σ- und π-Bindungen ist also nur von Bedeutung, wenn die Partner p-Valenzen haben. Dann können wir annehmen, daß die p-Elektronen zweier Atome, die eine Bindung eingehen, ungefähr gleich fest gebunden sind. Sowohl die Betrachtung der Austauschintegrale in b) wie die der Resonanzintegrale[1]) in c) zeigt, daß für große Kernabstände der Molekelterm tiefer liegt, der die σ-Bindung hat. Das gilt in c) sowohl, wenn einfach zwei bindende Elektronen da sind, als auch, wenn der Überschuß der bindenden über die lockernden Elektronen zwei beträgt. Bei den Kernabständen, die wirklich in der Molekel vorliegen, ist dieses Ergebnis nicht mehr sicher, wir machen (mit Slater und Pauling) die *Hypothese*, daß auch da *die σ-Bindung fester ist als die π-Bindung*. Wenn einmal eine σ-Bindung vorliegt, so ist eine zweite σ-Bindung, die vom gleichen Atom in der gleichen oder entgegengesetzten Richtung geht, unmöglich. Eine von p, p^2 oder p^3 ausgehende *Einfachbindung* ist also immer eine σ-Bindung und daher *„drehbar"*; eine von p^2 oder p^3 ausgehende *Doppelbindung* ist eine $\sigma\pi$-Bindung und daher *nicht „drehbar"*.

Wenn zwei Partner q-, q^2-, q^3- oder q^4-Valenzen haben und die entsprechenden Elektronen bei beiden ungefähr gleich stark gebunden sind, so erhält man für geringen sp-Abstand und großen Kernabstand die Reihenfolge σ, π, σ für die Bindungen. Wenn wir diese Reihenfolge auch für die wirklichen Kernabstände gültig ansehen, so sind auch die von q, q^2, ... ausgehenden *Einfachbindungen* stets σ-Bindungen. Eine *Doppelbindung* ist eine $\sigma\pi$-Bindung, also *„nicht drehbar"*. Eine *Dreifachbindung* ist $\sigma\pi\pi$; ihre Drehbarkeit ist gleichgültig, da ein vierter Partner (wie wir

[1]) Im einfachsten Falle schon bei J. E. Lennard-Jones, Trans. Faraday Soc. **25**, 668, 1929.

sehen werden) sich in der entgegengesetzten Richtung und nicht im Winkel ansetzt.

Da unter den gemachten Voraussetzungen die *π-Bindung nur* auftritt, *um eine schon vorhandene σ-Bindung zur Doppelbindung zu ergänzen*, wird das theoretische System der Valenzregeln gerade so abgeändert, daß es sich dem empirischen nähert. Man erhält genau *das Regelsystem der organischen Chemie*, wenn man nur p-, p^2-, p^3- und q^4-Valenzen betrachtet.

Wir stellen nun *die zu erwartenden Verknüpfungen von Valenzen und Bindungen* zusammen. Dabei betrachten wir im Einzelfall als gegeben die Art der Valenz (s, p, p^2, . . .) und die Angabe, wieviel Mehrfachbindungen davon ausgehen sollen. Wenn nach den eben angegebenen Regeln, sowohl den qualitativ einfach einzusehenden wie den hypothetischen Regeln über die energetische Reihenfolge, im Einzelfall mehrere Anordnungen möglich sind, wird die symmetrischste als wahrscheinlich angenommen. Im Falle der q^2-Valenz und zwei Einfachbindungen haben wir als in die Bindung eingehende q-Eigenfunktionen zwei Linearkombinationen der vier Eigenfunktionen

$$\varphi = f(r), \qquad \xi = x \cdot g(r), \qquad \eta = y \cdot g(r), \qquad \zeta = z \cdot g(r)$$

zu bilden (wenn wesentlich, ist xy die Zeichenebene und die x-Achse liegt in der Richtung einer Bindung). Für σ-Bindungen in der x-Richtung sind brauchbar

$$\lambda\varphi + \mu\xi,$$

die symmetrischste Anordnung der zwei Bindungen ist die Entgegensetzung mit den einander orthogonalen Eigenfunktionen

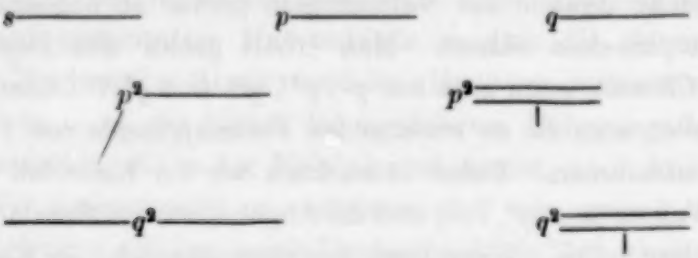
$$\varphi + \xi,$$
$$\varphi - \xi.$$

Natürlich kann auch eine gewinkelte Anordnung, etwa mit ξ und η (wie bei p^2) energetisch möglich sein. Im Falle q^3 mit einer Doppel- und einer Einfachbindung verbraucht die π-Bindung zunächst η (oder ξ), für die beiden σ-Bindungen bleiben φ, ξ, ζ (oder . \, die symmetrischste Anordnung ist wieder die durch $\varphi + \xi$ und $\varphi - \xi$ gegebene. Im Falle q^4 mit einer Doppel- und zwei Einfachbindungen bleiben nach Verbrauch von ζ für die π-Bindung noch φ, ξ, η. Die symmetrischste Anordnung der drei σ-Bindungen entspricht den drei orthogonalen Linearkombinationen

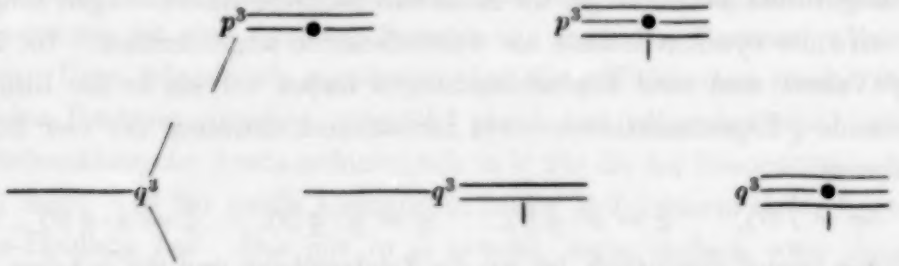
$$\xi + \lambda\varphi,$$
$$\tfrac{1}{2}\xi + \tfrac{1}{2}\sqrt{3}\,\eta + \lambda\varphi,$$
$$\tfrac{1}{2}\xi - \tfrac{1}{2}\sqrt{3}\,\eta + \lambda\varphi,$$

die durch Drehung um 120^0 in der xy-Ebene auseinander hervorgehen.

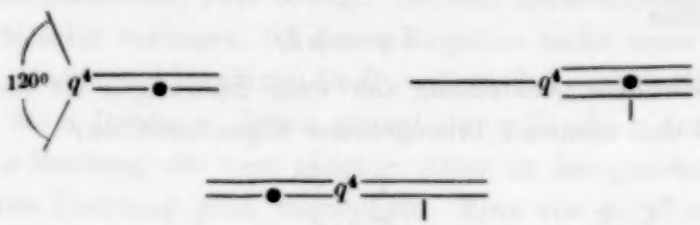
In den nun folgenden Schemata bedeutet ——— eine σ-Bindung, ———| eine π-Bindung mit Knotenebene senkrecht zur Zeichenebene, ——•—— eine π-Bindung mit Knotenebene in der Zeichenebene (wenn Unterscheidung wesentlich).



p^3 mit drei σ-Bindungen in Pyramidenanordnung, ferner:



q^4 mit vier σ-Bindungen in Tetraederanordnung, ferner:



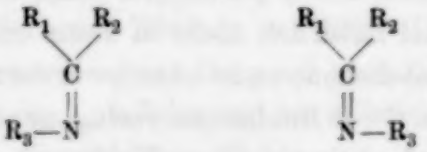
Das Schema stimmt bei den s-, p-, p^2-, p^3- und q^4-Valenzen mit den Regeln der organischen Chemie überein. Wir betrachten einige *Beispiele*.

Für den Winkel am O nehmen die Chemiker wegen der Ersetzbarkeit eines C in aliphatischen Ringen durch ein O etwa 110° an. Aus der Tatsache, daß das Dioxan

ein elektrisches Moment hat[1]), muß man schließen, daß es nicht eben ist, daß also der Gleichgewichtswinkel am O kleiner als 140° ist [2 (180 — 110) = 140]. Aus Slaters und Paulings Betrachtungen (und den in I) folgt nur,

[1]) R. Sängewald u. A. Weissberger, Phys. ZS. **30**, 268, 1929.

daß er zwischen 90° und 180° liegt. Bei vielen O-Verbindungen können aus qualitativen Gründen nur σ-Bindungen vom O-Atom ausgehen (z. B. H_2O). Bei H_2O_2 wäre die Anordnung H—O—O—H mit einer π-Bindung zwischen den O qualitativ möglich, die Molekel könnte dann auch gestreckt sein. Die hohe Dielektrizitätskonstante der wässerigen Lösung (> 81) zeigt aber, daß die Molekel gewinkelt ist; wir möchten also auch hier im Einklang mit unserer allgemeinen Annahme zwischen den O σ-Bindung annehmen. Die Isomeren



beweisen den Winkel bei N (p^3-Valenz) und die Nichtdrehbarkeit der Doppelbindung. Eine kleine Abweichung von den Vorstellungen der organischen Chemiker bedeuten vielleicht die Winkel 120° am C-Atom mit einer Doppel- und zwei Einfachbindungen (die schematische Anwendung des Tetraeders gibt 125°, 110°, 125°). Die gestreckte Anordnung am C mit einer Dreifachbindung zeigt sich im Fehlen eines Dipols bei C_2H_2. Bei C mit zwei Doppelbindungen stehen die Ebenen der Doppelbindungen aufeinander senkrecht (im Einklang mit den Vorstellungen der Chemiker).

Die Annahme, daß die σ-Bindung vor der π-Bindung energetisch bevorzugt ist, läßt sich nur für den Fall plausibel machen, daß der Einfluß anderer Bindungen des gleichen Atoms vernachlässigt werden kann. Wenn z. B. zwei Atome schon durch eine σ-Bindung verbunden sind, so kann die Bindung nur zu einer Doppelbindung ergänzt werden, daß eine π-Bindung hinzutritt. Entsprechend könnte es sein, wenn man verlangt, daß ein C-Atom mit zwei Nachbarn durch Einfachbindungen verbunden werden soll, die einen spitzen Winkel bilden. Zwei σ-Bindungen sind dann (wie man leicht sieht) energetisch gar nicht günstig, während eine π-Bindung eine unter spitzem Winkel dazu stehende σ-Bindung nicht zu beeinträchtigen braucht. Da könnte also auch einmal die π-Einfachbindung vorkommen.

Folgender Umstand mag damit zusammenhängen. Die molaren Verbrennungswärmen der gasförmigen Ringsubstanzen[1]) $(CH_2)_n$ sind nur

[1]) Vgl. z. B. W. Hückel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie I, S. 58. Leipzig 1931. G. Wittig, Stereochemie, S. 141. Leipzig 1930.

für $n \geqq 5$ der Zahl der Ringglieder proportional ($n \cdot 158$ kcal/Mol); beim 4-Ring ist sie etwa 30 kcal/Mol zu hoch, beim 3-Ring auch etwa 30 kcal/Mol. Man deutet das im Sinne der „Spannungstheorie" durch die Abänderung der Winkel an den C-Atomen (9,7° beim 4-Ring, 24,7° beim 3-Ring). Nun ist sehr auffallend, daß die Abweichung beim 3-Ring nicht höher (pro Ringglied nur wenig höher) ist als beim 4-Ring. Es liegt nahe, anzunehmen, daß dort nicht mehr drei σ-Bindungen vorliegen; im Falle des „Zweirings" C_2H_4 mit der Verbrennungswärme $2 \cdot 158 + 24$ haben wir ja eine $\sigma\,\pi$-Doppelbindung. Das Eintreten der π-Bindungen kann beim 3-Ring wegen der Symmetrie der Molekel natürlich nicht in Form einer oder zweier lokalisierter π-Bindungen geschehen; es ist aber zu erwarten, daß von den sechs Elektronen, die für die C—C-Bindungen verfügbar sind, einige in Zustände kommen, deren Eigenfunktionen einen Knoten in der Ringebene haben. Die Erhöhung der Verbrennungswärme um 30 kcal/Mol rührt dann nicht von der Spannung her, sondern von der geringeren Festigkeit der (nichtlokalisierten) π-Bindung (bei C_2H_4 beträgt der Unterschied zwischen σ- und π-Bindung 24 kcal/Mol)[1]).

Der wichtigste Fall *nichtlokalisierter Bindungen* tritt dann auf, wenn die vorhandenen Elektronen zu wenig sind, um die bei gegebener oder naheliegender Anordnung der Atome möglichen Bindungen mit je zwei Elektronen auszufüllen. Systeme mit nichtlokalisierten Bindungen sind die meisten *Kristallgitter* (uns interessieren nur die festen). Es gehören dazu aber auch die *aromatischen Ringverbindungen der organischen Chemie*.

Wir betrachten das *Benzol* und setzen bei der Untersuchung voraus, daß eine Kette oder ein Ring aus Gruppen CH gebildet werden soll. Die Überlegung soll zeigen, in welcher Weise der ebene Ring mit sechs Gliedern bevorzugt ist. Die Überlegung wird ein Stück weit der von Hückel[2]) entsprechen.

Von den vier Elektronen der q^4-Valenz eines C-Atoms werden möglichst viele zu σ-Bindungen benutzt; es werden also von jedem C-Atom aus drei σ-Bindungen gebildet, eine nach H, die andere nach den benachbarten C (von den Enden einer etwaigen Kette sehen wir ab). Man kann im Zweifel sein, ob die C—C-Bindungen lokalisierte Bindungen sind. Sie sind es, wenn man aus den q-Eigenfunktionen drei solche Linearkombinationen

---

[1]) Die von Grimm und Wolff (Geiger-Scheels Handb. d. Phys. XXIV, 536, 1926) berechneten Zahlen geben ungefähr das gleiche.

[2]) E. Hückel, ZS. f. Phys. **70**, 204, 1931.

bilden kann, daß für jeden Nachbarn eine davon hauptsächlich in Betracht kommt. Dies ist aber der Fall. Jetzt bleibt noch pro C-Atom ein Elektron übrig, das nicht in einer σ-Bindung untergebracht werden kann ($\sigma\sigma$-Doppelbindungen sind energetisch sehr ungünstig). Wollte man mit lokalisierten Bindungen auskommen, so muß man jedes C-Atom mit einem seiner Nachbarn statt mit der σ-Bindung mit einer $\sigma\,\pi$-Doppelbindung verbinden; man erhielte eine Kette oder einen Ring mit abwechselnden C—C-Einfach- und C—C-Doppelbindungen. Die bevorzugte Anordnung von einer Doppel- und zwei Einfachbindungen um eine q^4-Valenz herum ist die der drei Bindungen in einer Ebene mit Winkeln von 120°. Das einfachste Gebilde, das so entstehen kann, ist der ebene Ring mit *sechs* Gliedern. Dann verliert wegen der Symmetrie die Lokalisierung der π-Bindungen ihren Sinn und wir haben die sechs überzähligen Elektronen in Eigenfunktionen der Molekel unterzubringen, die die Ringebene als Knotenebene haben und den Symmetrieeigenschaften des regulären Sechsecks entsprechen[1]).

Geht man vom Benzol durch Zufügung von H-Atomen zu den Hydrobenzolen über, so werden die π-Bindungen lokalisiert.

Auch die *mehrfachen Ringe* unter den aromatischen Verbindungen (Naphthalin, Anthracen) sind offenbar ebene Gebilde mit nichtlokalisierten π-Bindungen, lokalisierten σ-Bindungen und Winkeln von genau 120°.

Anhang.

Im vorangehenden wurde eine bestimmte Annahme über die energetische Reihenfolge von σ- und π-Bindungen zwischen Atomen mit p- oder q-Valenzen gemacht. Wir wollen jetzt die Berechtigung dieser Annahme untersuchen, dabei benutzen wir Auffassung c), bei großem Abstand vergleichen wir also Resonanzintegrale, bei kleineren Abständen benutzen wir das Zuordnungsschema. Bei Beschränkung auf lokalisierte Bindungen genügt es, zwei Atome zu betrachten; der typische Fall ist der, wo (bei p-Valenzen) die p-Elektronen der beiden ungefähr gleich gebunden sind bzw. (bei q-Valenzen) die s- und p-Elektronen der beiden ungefähr gleich gebunden sind.

---

[1]) Wenn auch die Hückelsche Begründung der Auszeichnung des 6-Ringes vor anderen Ringen (durch Abschluß einer Elektronengruppe, die aber energetisch nicht weit von anderen entfernt ist) nicht als ausreichend angesehen werden kann, so bleiben doch seine Elektronenkonfiguration und die daraus gezogenen Schlüsse bestehen.

Wir betrachten zunächst den Fall gleicher Kerne (Ladung Ze); dann haben wir bei Benutzung von H-Eigenfunktionen die Resonanzintegrale (ϱ ist der Kernabstand in Wasserstoffradien, $t = Z\frac{\varrho}{2}$) [1]

$$R_{\pi(2p)} = \frac{Z}{8}\left(1 + t + \frac{t^2}{3}\right)e^{-t},$$

$$R_{\sigma(2p)} = \frac{Z}{8}\left(-1 - t + \frac{t^3}{3}\right)e^{-t},$$

$$R_{\sigma(2s)} = \frac{Z}{8}\left(1 + t - \frac{2t^2}{3} + \frac{t^3}{3}\right)e^{-t}.$$

Für große ϱ sind also die von $2s$ und $2p$ herrührenden σ-Bindungen fester als die von $2p$ herrührende π-Bindung. Ebenso lockern die von $2s$ und $2p$ herrührenden σ-Zustände mit Knotenebene zwischen den Kernen stärker als die von $2p$ herrührenden π Zustände. Dieses Verhalten wird plausibel durch die stärkere „Überlappung" der s- und σ (p)-Atom-Eigenfunktionen [womit es auch von Slater und Pauling in der Auffassung b) plausibel gemacht worden ist]. Für kleinere Abstände ändert sich die Reihenfolge etwas. In Fig. 1 sind die für Bindung und Lockerung wesentlichen Glieder

$$\frac{R}{1+S} \quad \text{und} \quad \frac{R}{1-S}$$

dargestellt, es ist

$$S_{\pi(2p)} = \left(1 + t + \frac{t^2}{3} + \frac{t^4}{15}\right)e^{-t},$$

$$S_{\sigma(2p)} = \left(-1 - t - \frac{t^2}{5} + \frac{2t^3}{15} + \frac{t^4}{15}\right)e^{-t},$$

$$S_{\sigma(2s)} = \left(1 + t + \frac{2t^2}{5} + \frac{t^3}{15}\right)e^{-t}.$$

Aus dem Ergebnis zu schließen, daß für die Kernabstände der wirklichen Molekeln (t etwa 1 bis 2) die π (p)-Bindung fester sei als die σ (p)-Bindung, ist natürlich nicht erlaubt, da die Annäherung dann zu schlecht wird.

Vielmehr nehmen wir jetzt das Zuordnungsschema [2] zu Hilfe und erhalten damit qualitativ folgende Bilder für die Terme einzelner Elektronen im Zweizentrensystem (Fig. 2 für größeren, Fig. 3 für geringen sp-Abstand gezeichnet). Wir erhalten danach bei p-Valenzen, die von Elektronen außerhalb abgeschlossener Schalen herrühren, bei nicht zu großem Abstand

[1] Die Integrale bei Lennard-Jones, l. c.

[2] F. Hund, ZS. f. Phys. **63**, 719, 1930; dort ist das Verhalten für ganz große Abstände, die für die Molekel wenig Bedeutung haben, nicht berücksichtigt.

die π-Bindung als festere Bindung. Bei p-Valenzen, die von Lücken in abgeschlossenen Schalen herrühren, wird die σ-Bindung fester als die π-Bindung. Bei q-Valenzen, die von Elektronen herrühren, und q-Valenzen, die von Lücken herrühren, ist die Reihenfolge σ, π, σ. Der letzte Fall ist

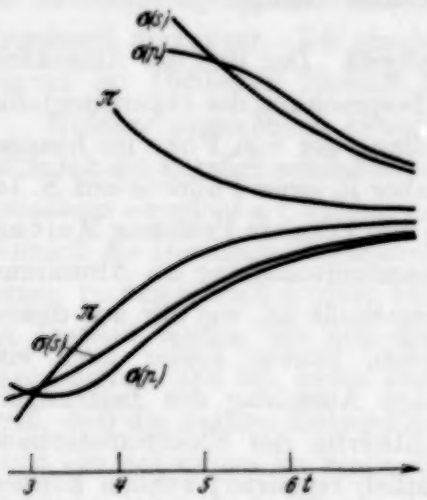


Fig. 1.
Resonanzglieder bei den σ- und π-Bindungen der 2 s- und 2 p-Elektronen.

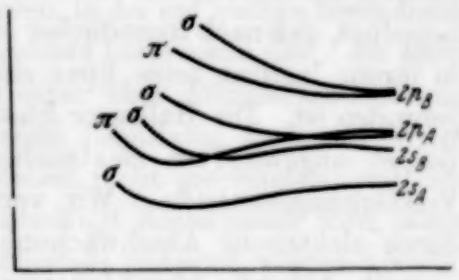


Fig. 4.
σ (2 s)-, σ (2 p)-, π (2 p)-Elektronenterme in einer Molekel mit zwei wenig verschiedenen Kernen.

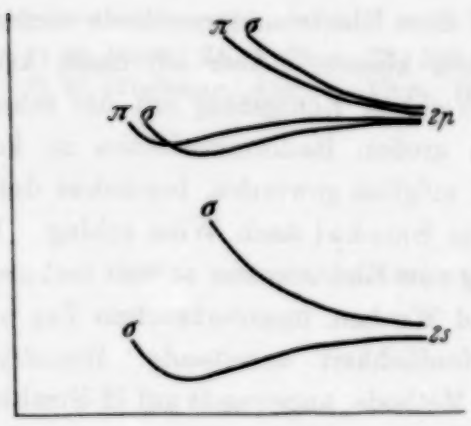


Fig. 2.
σ (2 s)-, σ (2 p)-, π (2 p)-Elektronenterme in einer Molekel mit zwei gleichen Kernen.

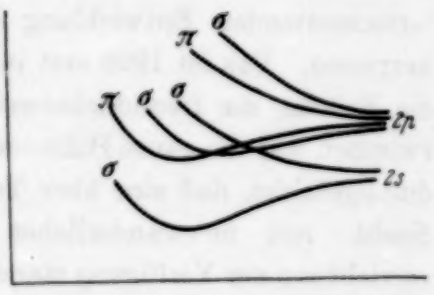


Fig. 3.

für uns der wichtigste. Die benutzte Näherung reicht keineswegs aus, die Reihenfolge σ, π, σ als bewiesen anzusehen, wir fügten sie daher oben als Annahme in unsere Betrachtungen ein.

Man sieht leicht, wie die Figuren abzuändern sind, wenn die Atome nicht gleich und die Elektronen daher beiderseits nur ungefähr gleich gebunden sind (Fig. 4 für kleineren sp-Abstand).

Zur Methodik der Atomzertrümmerungsmessungen.

Von **G. Hoffmann** in Halle (Saale).

(Eingegangen am 6. Dezember 1931.)

In seiner neuen Darstellung der Kernphysik „Der Bau des Atomkerns und die Radioaktivität" gibt Gamow bei Besprechung der experimentellen Unterlagen auch eine eingehendere Darstellung der von Pose im hiesigen Institut durchgeführten Arbeiten. Es ist aber in einer Fußnote auf S. 140 beigefügt, daß nach freundlicher Mitteilung von Fräulein Professor Meitner in ihrem Institut keine Spur einer Resonanzumwandlung an Aluminium gefunden ist. Die Hallenser Elektrometermethode ist, wie alle auf diesem Gebiet angewandten elektrischen Methoden, letzten Endes auch eine Verstärkungsmethode. Wir verstärken den Ausschlag des Instruments durch elektrische Abschwächung der Richtkärfte der Elektrometernadel so weit, daß sehr kleine Ionenmengen deutlich registriert werden können. Es sind in wenigen Wochen 20 Jahre her, daß es mir zum ersten Male gelang, auf diesem Wege die Ionisation des einzelnen α-Teilchens nachzuweisen. Als Rutherford 1915 seine ersten H-Strahlen-Entdeckungen publizierte, war es mir sofort klar, daß diese Elektrometermethode wichtige Förderungen des Problems ermöglichen könnte. Aber ich hatte keine Aussicht, in irgendwie erfolgreicher Weise in Königsberg mit der schnell fortschreitenden Entwicklung in den großen Radiuminstituten zu konkurrieren. Das ist 1928 erst in Halle möglich geworden, besonders durch die Brücke, die freundlicherweise Herr Smekal nach Wien schlug. Inzwischen war die ganze Hilfsanordnung zum Elektrometer so weit technisch durchgebildet, daß eine über Tage und Wochen, ununterbrochen Tag und Nacht mit unveränderlicher Empfindlichkeit arbeitende Registriervorrichtung zur Verfügung stand. Die Methode, angewandt auf H-Strahlen, ist dann von Pose und mir[1]) publiziert worden. Die im Wesen der Methode begründete verringerte Richtkraft des Elektrometers führt zu einer erheblichen Verlangsamung der Einstellung. Es muß daher die Zahl der registrierten H-Strahlen pro Stunde eine sehr begrenzte sein, weil sonst sich die Einzeleffekte überdecken. Diese Schwäche der Methode ist aber auch ihre Stärke. Denn so wie scharf begrenzte Winkelbedingungen hergestellt werden, unter denen H-Strahlen gemessen werden, wie das z. B. für die Resonanzeffekte nötig ist, sinkt entsprechend die Zahl der stündlich in

[1]) G. Hoffmann u. H. Pose, ZS. f. Phys. **56**, 405, 1929.

der ausgezeichneten Richtung fliegenden Teilchen. Es folgt dann mit Notwendigkeit, daß die Registrierungen über erhebliche Zeiten ausgedehnt werden.

Wie bei Erweiterung der wirksamen Kegelöffnungen eine Verwaschung der H-Strahlengruppen eintritt, hat Pose in seiner letzten Fluorarbeit[1]) eingehend diskutiert. Ich glaube, daß hier auch die Antwort gegeben ist, warum im Dahlemer Institut bisher kein Resonanzeffekt gefunden ist.

Welcher ungeahnten Genauigkeit die Elektrometermethode fähig ist, ist durch die kürzlich erschienene Arbeit von Diebner[2]) über die Kolonnenionisation einzelner α-Strahlen gezeigt worden, in der auf meinen besonderen Wunsch die Genauigkeitsgrenzen sehr eingehend besprochen sind. Ich kann ferner verraten, daß zurzeit mehrere Arbeiten über Atomzertrümmerung im Institut laufen, die mit den Poseschen Resultaten in bester Weise harmonieren, und ich hätte auch diese Zeilen nicht geschrieben, weil ich weiß, daß die weitere Entwicklung uns unbedingt Recht geben wird, wenn nicht ein Schweigen im Sinne einer Unsicherheit gedeutet werden könnte, und wenn ich nicht bedauerte, daß die Entdeckung Poses zurzeit wenigstens in Deutschland nicht genügend beachtet wird.

Halle, im Dezember 1931.

---

[1]) H. Pose, ZS. f. Phys. **72**, 528, 1931.
[2]) K. Diebner, Ann. d. Phys. **10**, 947, 1931.

(Mitteilung aus dem Elektrotechnischen Institut der Technischen Hochschule Dresden.)

Neue Untersuchungen über die elektrolytische Ventilwirkung.

III. Die Dielektrizitätskonstante der Al_2O_3-Sperrschicht.

Von **A. Güntherschulze** und **Hans Betz** in Dresden.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 16. November 1931.)

Die Elektrizitätskonstante der Al_2O_3-Sperrschicht wird nach drei verschiedenen Methoden bestimmt, von denen jedoch nur zwei Präzisionsmethoden sind. Aus ihnen ergibt sich als Mittelwert

$$\varepsilon = 7{,}45,$$

während sowohl bei Korund als auch bei gefälltem Al_2O_3

$$\varepsilon = 12 \text{ bis } 12{,}3$$

gemessen worden ist. Es wird vermutet, daß das Al_2O_3 der Sperrschicht verfestigt ist und damit eine geringere Ionenverschieblichkeit hat, weil es sich unter 400 Atm. Druck und bei einer elektrischen Feldstärke von 9 bis 10 Millionen Volt pro Zentimeter bildet.

In der ersten Untersuchung der neuen Reihe über die elektrolytische Ventilwirkung war gezeigt worden, daß sich die Dielektrizitätskonstante des Ta_2O_5 durch eine Kombination von Kapazitätsmessungen und optischen Messungen ermitteln läßt und daß die so ermittelte Dielektrizitätskonstante gut mit der direkt nach der Mischmethode ermittelten Dielektrizitätskonstante von Ta_2O_5-Pulver übereinstimmt. In der zweiten Untersuchung war dieses Verfahren auf eine Reihe anderer Ventilmetalle ausgedehnt worden, wobei sich ergab, daß es bei Bi, Sb und Zr zu dem gleichen Erfolge führte wie bei Ta, dagegen bei Al versagte, und bei W nicht kontrolliert werden konnte, weil die direkte Messung der Dielektrizitätskonstanten von WO_3-Pulver nicht gelang.

Für Al_2O_3 findet sich im Landolt-Börnstein für Rubin oder Korund $\varepsilon_{el} = 12{,}3$, $\varepsilon_{opt} = 3{,}1$. Beide Werte ließen sich weder mit den Kapazitätsmessungen, noch mit den Interferenzmessungen der Sperrschicht in Einklang bringen. Kahlbaumsches gefälltes Al_2O_3-Pulver ergab nach der Mischungsmethode 12,0, also einen Wert, der mit dem des Rubin oder Korund gut, mit den Sperrschichtmessungen dagegen nicht übereinstimmte.

Um hier Klarheit zu schaffen, war es nötig, die Dielektrizitätskonstante des Al_2O_3 der Sperrschicht nach anderen Methoden zu bestimmen. Drei Methoden wurden angewandt.

Erste Methode. Es wurde die Gewichtszunahme von Al-Folie bei der Formierung bis auf eine bestimmte Spannung durch Wägung bestimmt und gleich der gebundenen Sauerstoffmenge gesetzt. Die Umrechnung auf Al_2O_3 ergab mit Hilfe der bekannten Dichte von Al_2O_3 die wahre Dicke der Schicht und diese in Verbindung mit den Kapazitätsmessungen ε.

Über die Dichte des Al_2O_3 findet sich im Landolt-Börnstein:

Rubin Korund 4,00

Gefälltes Al_2O_3 . . . . 3,85.

Nun bildet sich das Al_2O_3 der Sperrschicht während der Formierung unter dem sehr hohen elektrostatischen Druck von 400 Atm. Alle Autoren, die seine Festigkeit untersucht haben, stimmen darin überein, daß es die Härte von Korund hat. Infolgedessen wurde für die folgenden Berechnungen der Wert

$$d = 4{,}00$$

zugrunde gelegt. Ferner wurde für das aus den Kapazitätsmessungen folgende δ/ε der Wert

$$\delta/\varepsilon = 0{,}142 \,.\, U \text{ m}\mu$$

benutzt, wo U die Formierungsspannung bei einstündiger Formierung ist.

Die Messungen ergaben folgendes:

Erste Messung: Al-Folie von 0,05 mm Dicke und 420,4 cm² Oberfläche.

Formierungsspannung U_1 bis U_2	0—102 Volt	102—203 Volt	203—325 Volt	325—448 Volt
Gewichtszunahme . .	7,8 mg	7,8 mg	10,2 mg	18,4 mg
Gewichtszunahme pro Volt und cm²	$1{,}82 \cdot 10^{-4}$ mg	$1{,}84 \cdot 10^{-4}$ mg	$1{,}99 \cdot 10^{-4}$ mg	$3{,}56 \cdot 10^{-4}$ mg
δ pro Volt	9,88 mμ	9,98 mμ	10,78 mμ	19,30 mμ
ε	6,96	7,03	7,60	—

Die Tabelle zeigt, daß die ε-Werte für 0 bis 100 und 100 bis 200 Volt befriedigend übereinstimmen, sodann das berechnete ε anwächst. Das rührt daher, daß oberhalb von 200 Volt Funkenspiel in der Sperrschicht beginnt, das zu einer porösen, bedeutend dickeren Schicht führt. Es ist also hiernach nicht zulässig, zur ε-Ermittlung über 200 Volt wesentlich hinauszugehen.

Zweite Messung: Al-Folie von 0,00584 mm Dicke und 2400 cm² Oberfläche[1]).

U	200 Volt
Gewichtszunahme . . .	90,1 mg
δ	199,8 mμ
ε	7,04.

Da die Genauigkeit der Wägung etwa 0,2 mg betrug, hat die zweite Messung die sechsfache Genauigkeit wie die erste, woraus sich als Gesamtmittel dieser Methode

$$\varepsilon_1 = 7{,}04$$

ergibt. Die auf diese Weise gewonnene Schichtdicke δ und damit ε werden in dem Maße zu klein gefunden, in dem Al bei der Formierung in Lösung geht.

Zweite Methode. Statt der auf dem Al gebundenen Sauerstoffmenge wurde die bei der Formierung frei werdende Sauerstoffmenge bestimmt. Daraus konnte mit Hilfe der zur Formierung verbrauchten Elektrizitätsmenge und des Faradayschen Gesetzes auf die gebundene Sauerstoffmenge umgerechnet werden. Dabei wurde die frei werdende Sauerstoffmenge durch Wägung des von ihr verdrängten Wassers bestimmt, indem gemäß Fig. 1 ein umgestülptes, das Al enthaltendes, oben verschlossenes Glasrohr an den einen Waagebalken einer Präzisionswaage gehängt wurde. Da gasförmiger Sauerstoff rund das tausendfache Volumen des festen hat, bestand die Hoffnung, auf diese Weise eine große Genauigkeit zu erreichen. Diese Hoffnung erwies sich jedoch als trügerisch. Erstens ergaben nämlich Kontrollversuche mit der Sauerstoffentwicklung an einer Pt-Anode, daß bei den der elektrolytischen Formierung entsprechenden Strömen von 50 bis 100 mA selbst nach langer vorhergehender Entwicklung von Sauerstoff, also zu erwartender Sättigung des Wassers mit Sauerstoff stets nur etwa 60% des elektrolytisch zu erwartenden Sauerstoffvolumens gefunden wurde.

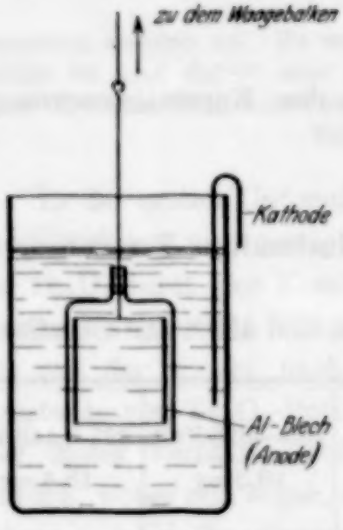


Fig. 1.

[1]) Diese Folie, sowie eine zweite von 0,01 mm Dicke verdanken wir der Rheinischen Blattmetall A.-G., Grevenbroich i. Rh. Wir möchten auch an dieser Stelle der Gesellschaft dafür unseren Dank aussprechen.

Die Ursache dürfte teils in der Löslichkeit des Sauerstoffs, teils in der Entwicklung von Ozon zu suchen sein. Diese Löslichkeit des Sauerstoffs wird nun offenbar besonders groß, wenn sich die Entwicklung der äußerst geringfügigen Sauerstoffmengen auf eine Oberfläche von mehreren Hundert Quadratzentimetern verteilt.

Wurde nun bei den Versuchen eine Stunde lang formiert, wie es vor den Kapazitätsmessungen üblich war, so wurde fast der gesamte, anfänglich frei gewordene, auf der Al-Oberfläche in Form mikroskopischer Bläschen haftende Sauerstoff wieder vom Elektrolyten gelöst, wurde nur eine kurze Zeit mit hoher Stromdichte formiert, so hielt sich die Sauerstofflösung in den gleichen Grenzen wie bei den Versuchen mit Pt, dafür war jetzt aber die Schichtdicke geringer als bei den Kapazitätsmessungen nach einstündiger Formierung und es mußte hierfür ein unsicherer Korrektionsfaktor eingesetzt werden.

Die Versuche mit schneller Formierung führten zu

$$\varepsilon_2 = 6{,}78.$$

Dieser Wert beweist aber im wesentlichen nur, daß der gewählte Korrektionsfaktor annähernd richtig ist.

Dritte Methode. Aus den von der Rheinischen Blattmetall-A.-G. zur Verfügung gestellten Al-Folien wurden schmale Bänder von 0,15 cm Breite und 50 cm Länge geschnitten und in der Nähe der Stromzuführung mit Potentialanschlüssen versehen. Sodann wurden die Bänder bis dicht an

Tabelle 2.

Formierungsspannung Volt	Widerstand Ω
0	1,11515
51,0	1,13140
102,0	1,14815
153,5	1,16560

Dicke der Al-Folie $5{,}845 \cdot 10^{-4}$ cm.

Formierungsspannung Volt	Widerstand Ω
0	0,860 40
51,0	0,868 40
102,0	0,875 65
153,5	0,883 40
204,0	0,891 10

Dicke der Al-Folie $10{,}18 \cdot 10^{-4}$ cm.

die Potentialanschlüsse in den auf 0° C befindlichen Elektrolyten getaucht und ihr Ohmscher Widerstand dadurch bestimmt, daß die Spannung zwischen den Potentialanschlüssen bei einem Strom von 0,10000 Amp. mit einem Kompensationsapparat gemessen wurde. Dann wurde der Reihe nach je 1 Stunde lang auf 50, 100, 150 Volt formiert und jedesmal nach der gleichen Methode bei genau der gleichen Temperatur der Widerstand gemessen. Die Widerstandsänderung gibt dann an, eine wie dicke Schicht des Al für die Bildung von Al_2O_3 verbraucht worden ist. Wieder ergibt sich durch Umrechnung von Al auf Al_2O_3 und die Dichte d des Al_2O_3 die wahre Dicke δ der Sperrschicht und mit δ/ε ihr ε.

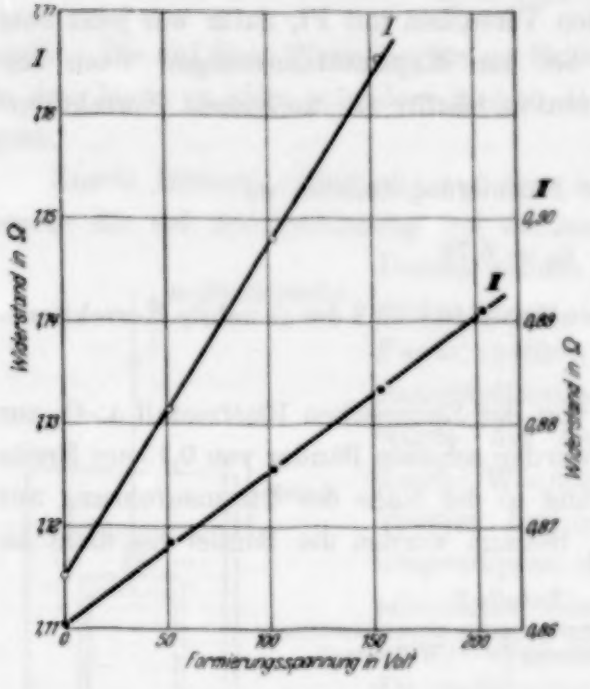


Fig. 2.

Tabelle 2 und Fig. 2 enthalten die Ergebnisse für die beiden Folien.

Fig. 2 zeigt, daß die Widerstandsänderung und damit die Schichtdicke der Formierungsspannung streng proportional ist, wie es ja auch die Kapazitätsmessungen ergeben hatten.

Als Mittelwert dieser Messungen ergibt sich unter der Voraussetzung, daß die Messung mit der dünneren Folie praktisch die doppelte Genauigkeit hat,

$$\varepsilon = 7{,}85.$$

Die so ermittelte Schichtdicke δ und Dielektrizitätskonstante ε sind in dem Maße zu groß, in dem das Al sich bei der Formierung löst.

Endergebnis. Insgesamt ergibt sich somit, daß Methode 1 zu einem Wert führt, der in dem Maße zu klein, und Methode 3 zu einem Wert, der in dem Maße zu groß ist, in dem das Al sich löst. Also ist das Mittel zwischen beiden der wahrscheinlichste Wert. Die beiden Werte sind:

$$\varepsilon_1 = 7{,}04$$
$$\varepsilon_3 = 7{,}85$$
$$\text{Mittel: } 7{,}45.$$

Der Unterschied zwischen ε_1 und ε_3 zeigt, daß in der Tat sich das Al in geringem Umfang bei der Formierung löst; und zwar lösen sich bei der Formierung auf 200 Volt/cm² 0,0026 mg Al.

In der Untersuchung von H. Röhrig, Lautawerk, über elektrolytisch erzeugte oxydische Schutzschichten auf Aluminium[1]) findet sich die Angabe, die Dielektrizitätskonstante der Sperrschicht des Al liege zwischen 6 und 8, ohne daß mitgeteilt wird, wie dieser Wert gewonnen ist. Der vorstehende Mittelwert liegt innerhalb dieser Grenzen.

Die Abweichung dieses Wertes $\varepsilon = 7{,}45$ von dem sowohl für Rubin wie für gefälltes Al_2O_3 gefundenen Wert von rund 12 ist erstaunlich groß. Es darf aber nicht vergessen werden, daß das Al_2O_3 der Sperrschicht sich unter einem elektrostatischen Druck von 400 Atm. und in einem elektrostatischen Feld von 9 bis 10 Millionen Volt/cm bildet. Vielleicht führt das zu einer abweichenden Kristallstruktur und einem durch eine elektrische Verfestigung verringerten ε. Denn der Anteil von ε, der nur durch Elektronenverschiebungen hervorgerufen wird, beträgt nach den optischen Messungen 3,1. Ist also das ε des Rubins 12 und das ε der Sperrschicht 7,45, so bedeutet das, daß beim Rubin die Ionenverschiebungen eine sehr große, bei der Sperrschicht eine wesentlich kleinere Rolle spielen.

Wolfram. Die Anwendung des geschilderten Verfahrens auf W führte nicht zum Ziele, weil bei dem von der Osram-Gesellschaft freundlich zur Verfügung gestellten Material (Drähte von 0,01 mm Durchmesser und Wolframfolie von 0,01 mm Dicke) die Oberfläche nicht genügend definiert war. Denn nur bei völlig glatter Oberfläche sind die Versuche durchführbar.

---

[1]) ZS. f. Elektrochem. **37**, 721, 1931.

(Mitteilung aus dem Elektrotechnischen Institut der Technischen Hochschule Dresden.)

Neue Untersuchungen über die elektrolytische Ventilwirkung.

IV. Der Strömungsmechanismus in den Sperrschichten der Ventilmetalle.

Von **A. Güntherschulze** und **Hans Betz** in Dresden.

Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 16. November 1931.)

Die Sperrschichten altern in den ersten Stunden nach der Formierung, was zur Folge hat, daß bei konstanter Feldstärke der Reststrom sinkt. Bei gleichem Alter und gleicher Feldstärke, aber verschiedener Schichtdicke und Spannung ist der Strom der gleiche. Die Stromspannungskurven haben bei abnehmender Spannung einen etwas anderen Verlauf als bei steigender, was auf eine Mitwirkung von Raumladungen in der Schicht deutet. Die Stromspannungskurven von Al und Bi sind von Null an gleichmäßig gekrümmt. Bei Sb ist die Kurve über einen gewissen Bereich geradlinig. Bei Ta verläuft sie von 0 bis 40% der Formierungsspannung durchaus geradlinig. Bei Zr geht diese Geradlinigkeit bis 80%, bei W sogar bis 95% der Formierungsspannung. Mit der Temperatur steigt der Strom bei konstanter Feldstärke exponentiell an. Während der Formierung ist der Strom teils Elektronen-, teils Ionenstrom. Bei sehr geringen Formierungsstromdichten ist praktisch nur Elektronenstrom vorhanden. Die Schicht wächst nicht. Mit steigender Stromdichte nimmt der Anteil des Ionenstromes zu. Bei größerer Formierungsstromdichte wird das Verhältnis beider nahezu konstant. Es ist vom Elektrolyten unabhängig, solange nicht sekundäre Störungen durch Löslichkeit des Ventilmetalls vorliegen. Der Ionenstrom beträgt bei größeren Stromdichten bei Al 84%, Ta 36%, Sb 62%, Bi 64% W 48%, Zr 48% des Gesamtstromes. Die erforderlichen hohen Feldstärken lassen sich auf zwei Weisen erklären. Entweder ist der Widerstand der Sperrschicht so groß, daß die gemessenen Feldstärken nötig sind, um die Elektronen und Ionen hindurchzutreiben. Oder dieser Widerstand ist so klein, daß er nur einen geringen Bruchteil der Feldstärke benötigt. Der größte Teil der Feldstärke ist zur Ablösung der Elektronen und Ionen vom Elektrolyten an der Grenze zwischen Sperrschicht und Elektrolyt nötig. Diese Feldstärke muß durch die ganze Dicke der Sperrschicht hindurchwirken, weil in ihr an sich keine Leitungselektronen vorhanden sind. Beide Erklärungen werden nebeneinander diskutiert.

1. Alterung der Oxydschicht. Wird ein Ventilmetall an konstante Spannung gelegt, so nimmt der Reststrom dauernd ab. Es ist die Frage zu prüfen, ob dieses durch eine dauernde langsame Zunahme der Schichtdicke allein bewirkt wird, oder ob noch andere Ursachen dafür vorhanden sind. Es wurden deshalb bei Dauereinschaltung sowohl von Tantal- wie von Aluminiumanoden mit konstanter Spannung die erste Stromspannungs-

kurve möglichst bald nach dem Beginn der Formierung und weitere bei steigender Einschaltungsdauer aufgenommen. Unmittelbar nach jeder Aufnahme wurde die zugehörige Kapazität der Zelle gemessen und daraus die Schichtdicke und aus dieser die zu den verschiedenen Meßspannungen gehörenden Feldstärken berechnet. Dann wurden die gemessenen Ströme über den Feldstärken aufgetragen. Dadurch wurde der Einfluß des langsamen Wachsens der Oxydschicht eliminiert. Wäre dieses Wachsen die einzige Ursache der Abnahme des Stromes mit der Dauer der Formierung, so müßten die Kurven sich decken. Fig. 1 bis 3 zeigen die Ergebnisse derartiger Messungen für Ta und Al. Aus diesen Kurven folgt übereinstimmend sowohl bei Ta bei 0° C wie bei 100° C, wie auch bei Al, daß der Strom bei gegebener Feldstärke mit der Dauer der Einschaltung abnimmt.

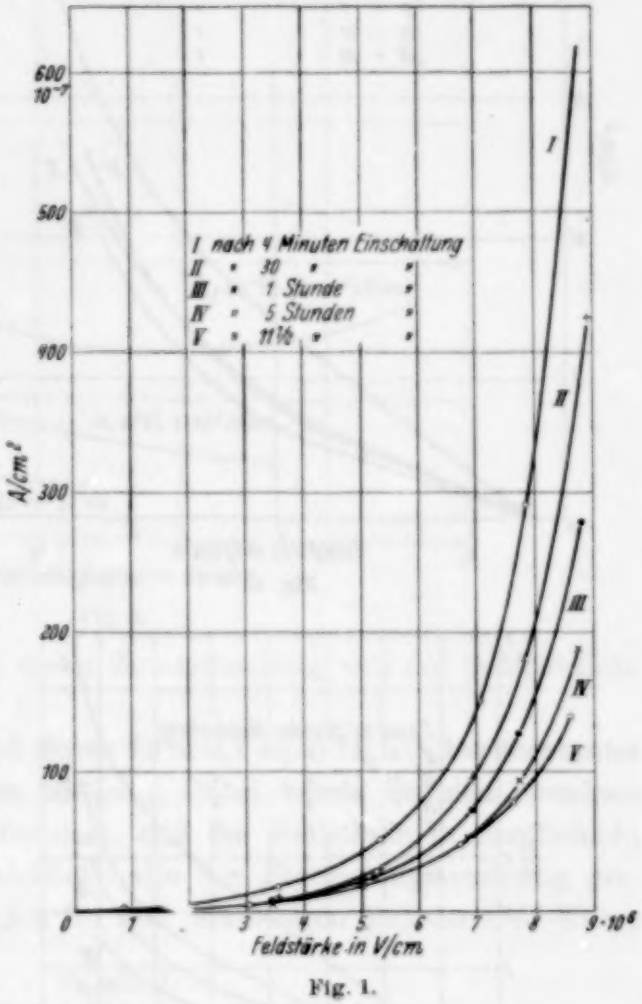


Fig. 1.

Das Altern der Schicht scheint bei 100° C schneller vor sich zu gehen, als bei 0° C. Fig. 4 zeigt das Altern durch Abnahme der Stromdichte bei einer gegebenen Feldstärke als Funktion der Einschaltungsdauer für Ta und Al.

Die hohe Spannung an der Oxydschicht in der undurchlässigen Richtung kann zwei Ursachen haben. 1. Der Widerstand, den die Elektronen und bei hohen Feldstärken auch die Ionen in der Schicht finden, ist so groß, daß die gemessene Spannung nötig ist, um sie hindurchzutreiben. 2. Dieser Widerstand ist so gering, daß er nur einen kleinen Bruchteil der beobachteten Spannung erfordert. Der größte Teil der Spannung ist nötig, um an der Grenze zwischen Oxydschicht und Elektrolyt diejenige Feldstärke

herzustellen, die zur Ablösung der Elektronen vom Elektrolyten nötig ist. Diese Feldstärke muß durch die ganze Dicke der Oxydschicht hindurch wirken, weil in der Oxydschicht freie Elektronen nur in dem Maße vorhanden sind, als sie vom Elektrolyten geliefert werden. In diesem Falle werden die Elektronen beim Durchströmen der Schicht beschleunigt. Es liegen dann ganz ähnliche Verhältnisse vor, wie bei einer Glühkathode im Vakuum oder Gas.

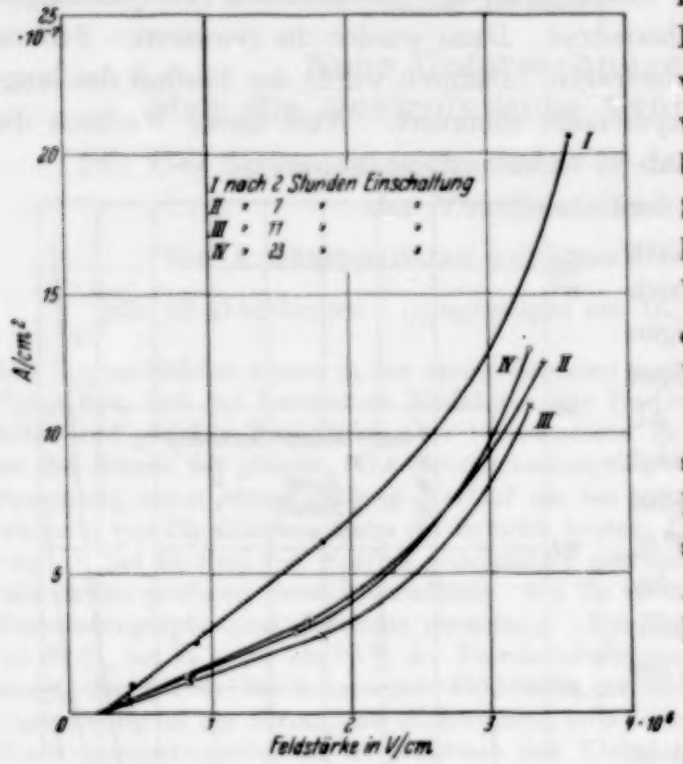


Fig. 2.

Wenn auch viele Erscheinungen für die zweite Möglichkeit sprechen, sollen doch in dieser Arbeit beide Möglichkeiten nebeneinander erörtert werden.

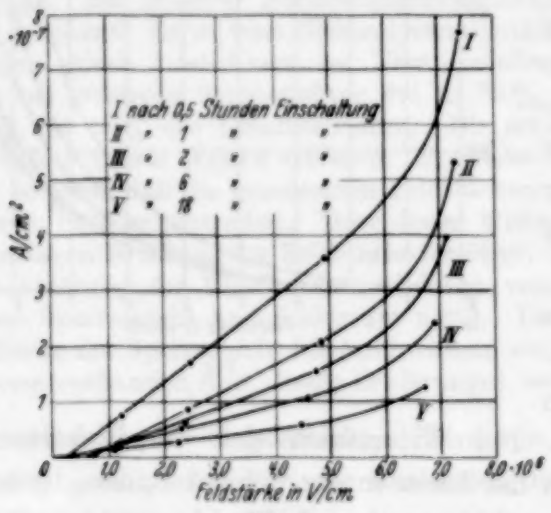


Fig. 3.

Für das Altern der Schicht bedeuten sie folgendes: Ist die Spannung durch den Widerstand der Schicht gegeben, so bedeutet das Altern, daß der Widerstand der Schicht zunimmt. Ist die Spannung durch die Ablösefeldstärke der Elektronen an der Elektrolytgrenze gegeben, so bedeutet das Altern, daß die für die Ablösung einer bestimmten Elektronenmenge nötige Ablösefeldstärke mit der Einschaltungsdauer zunächst steigt. Man könnte sich das so vorstellen, daß anfangs vorhandene geringe Ungleichheiten in der Dicke und damit der Feldstärke allmählich ausgeglichen werden. Da

auch die bestpolierte Tantaloberfläche im Vergleich zu den Oxydschichtdicken durchaus nicht völlig eben ist, ist eine anfängliche Spitzenwirkung sehr wahrscheinlich. Sie kann sich nur ganz allmählich durch Spezialwachstum der stärker belasteten Stellen ausgleichen.

11. Zusammenhang zwischen Stromstärke und Feldstärke bei verschiedenen Schichtdicken. Wie in der ersten Veröffentlichung gezeigt worden ist, steigt die Stromstärke bei kleinen Feldstärken zunächst proportional der Feld-

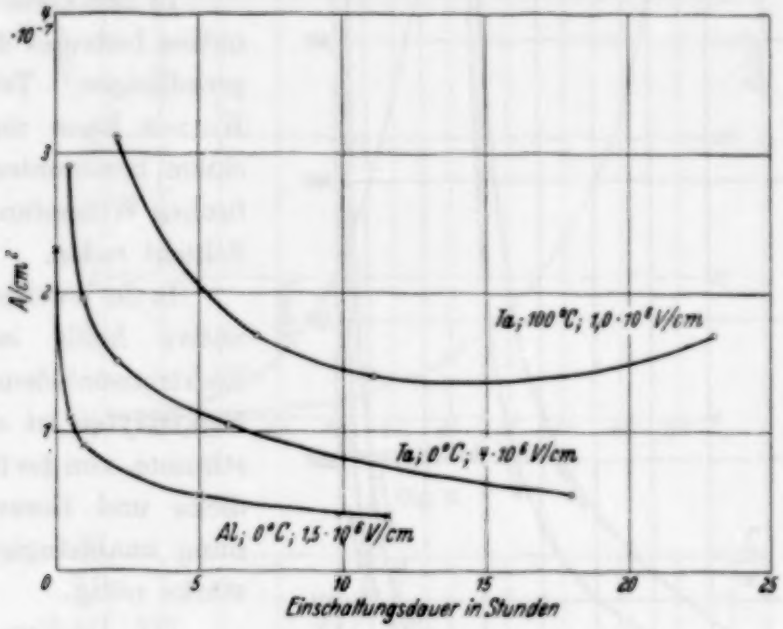


Fig. 4.

stärke an. Die Frage ist, ob dieser Zusammenhang von der Schichtdicke unabhängig ist oder nicht.

Die folgende Tabelle 1 gibt die an Ta in 0,1 äq. n H_2SO_4 bei konstanter Temperatur erhaltenen Werte wieder. Dabei wurde bei den einzelnen Spannungen stets so lange formiert, daß die Feldstärke in der Schicht immer die gleiche, die Schichtdicke also der Formierungsspannung proportional war. Dann ergab sich für den geradlinigen Teil der U/J-Kurve folgendes:

Tabelle 1.

Formierungsspannung Volt	ΔJ A/cm²
30	$7{,}77 \cdot 10^{-7}$
60	6,26
90	7,16
120	6,80
150	7,43
	Mittel: $7{,}08 \cdot 10^{-7}$

Dabei bedeutet ΔJ die Zunahme des Stromes, die bei Steigerung der Feldstärke von Null auf den vollen Formierungswert eintreten würde, wenn die Proportionalität von J mit U soweit gelten würde. (Hinsichtlich dieser Proportionalität vergleiche jedoch Abschnitt III.) Nach Tabelle 1 ist ΔJ von der Formierungsspannung unabhängig.

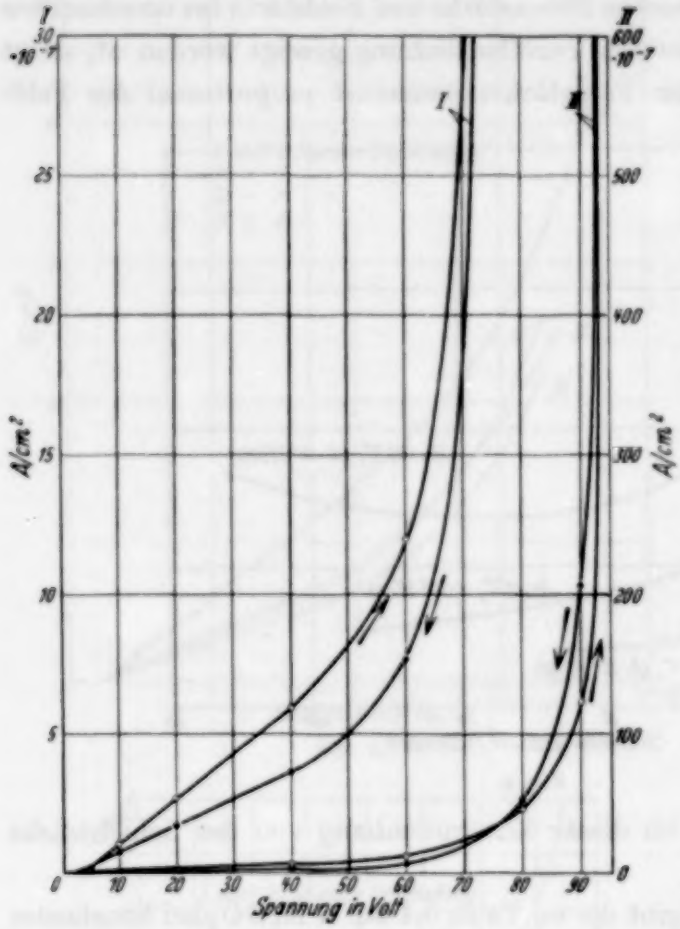


Fig. 5.

In der ersten Alternative bedeutet das: Im geradlinigen Teil der Kurven kann man von einem bestimmten spezifischen Widerstand ϱ der Schicht reden.

In der zweiten Alternative heißt es: Zur Elektronenablösung vom Elektrolyten ist eine bestimmte, von der Schichtdicke und Gesamtspannung unabhängige Feldstärke nötig.

III. Die Verschiedenheit der Stromspannungskurve bei Hin- und Rückgang der Spannung. Fig. 5 zeigt eine typische Kurve eines 30 Minuten lang bei 0° C bis 102,5 Volt formierten Ta-Stabes. Bei abnehmender Spannung ist die Kurve von 45 Volt abwärts eine Gerade. Bei wieder steigender Spannung liegt diese Gerade höher und zwar um so höher, je schneller abgelesen wird. Dann schneidet sie aber bei etwa 78 Volt die Abwärtsgerade und liegt von da an tiefer. Beim Wiedererreichen der vollen Formierungsspannung von 102,5 Volt ist der Strom zunächst beträchtlich kleiner als vorher und steigt dann langsam in Minuten wieder auf den alten Wert.

Ähnliche Kurven zeigen sich bei anderen hinreichend unlöslichen Ventilmetallen. Ist Löslichkeit vorhanden wie bei Sb, so werden die Kurven natürlich dadurch sehr beeinflußt und es ergeben sich je nach der Löslichkeit recht verwickelte Erscheinungen.

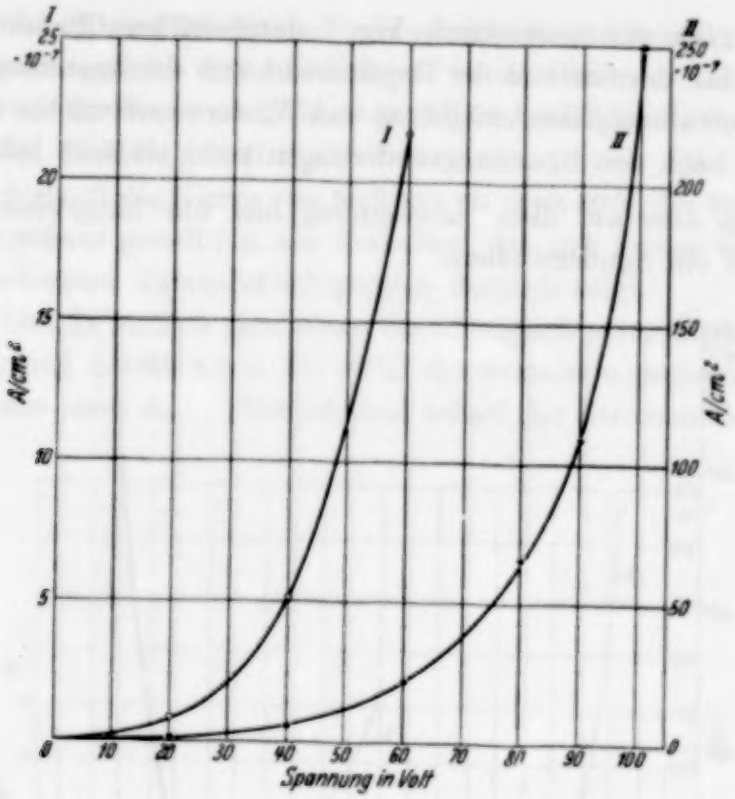

I
25
·10⁻⁷
20
15
10
5
0
A/cm²
II
250
·10⁻⁷
200
150
100
50
0
A/cm²
I
II
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
Spannung in Volt

Fig. 6.

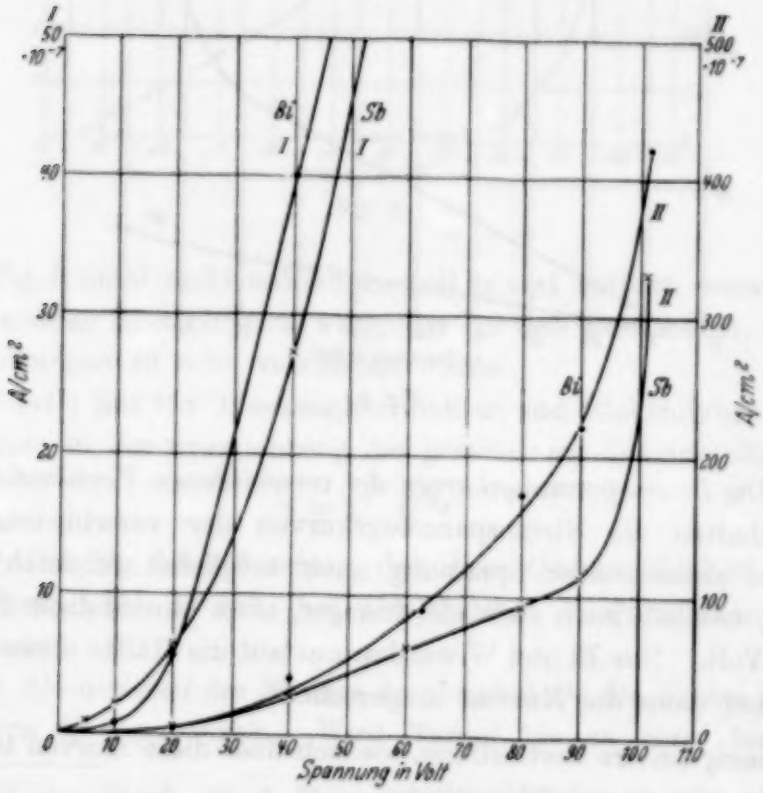

I
50
·10⁻⁷
40
30
20
10
0
A/cm²
II
500
·10⁻⁷
400
300
200
100
0
A/cm²
Bi
I
Sb
I
II
II
Bi
Sb
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
Spannung in Volt

Fig. 7.

Die Kurven von dem durch Fig. 5 dargestellten Charakter deuten darauf hin, daß der Zustand der Oxydschicht von der Spannung abhängt, was sich durch allmähliche Ausbildung und Wiederverschwinden von Raumladungen je nach den Spannungsänderungen wohl erklären läßt.

Es kann aber auf diese Erscheinung hier nur hingewiesen werden. Sie erfordert ein Sonderstudium.

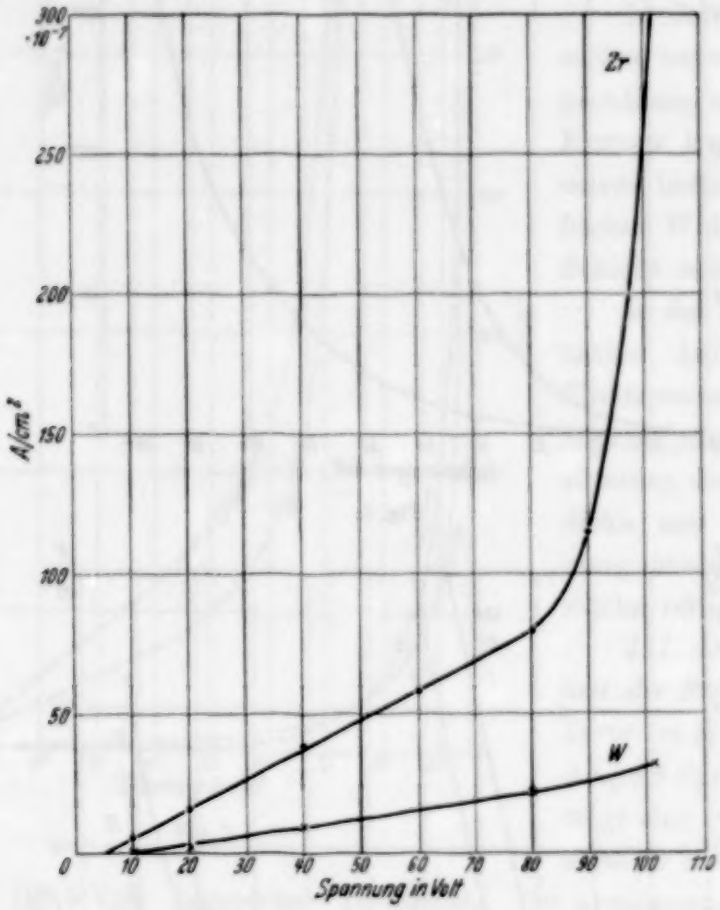


Fig. 8.

IV. Die Stromspannungskurven der verschiedenen Ventilmetalle. Fig. 6 bis 9 enthalten die Stromspannungskurven der verschiedenen Ventilmetalle bei abnehmender Spannung unter möglichst vergleichbaren Verhältnissen, nämlich nach stets gleichlanger, etwa einstündiger Formierung mit 102,5 Volt. Nur Bi und W wurden nur auf die Hälfte dieser Spannung formiert und dann die Kurven umgerechnet.

Die einzig sichere Feststellung, die sich über diese Kurven treffen läßt, ist, daß sie sehr mannigfaltig sind.

Bei Al und Bi sind die Kurven von vornherein gleichmäßig gekrümmt. Nirgends ist ein gerades Stück auf ihnen zu entdecken.

Bei Sb ist die Kurve nach einer anfänglich geringen Krümmung über einen gewissen Bereich geradlinig.

Bei Ta verläuft die Kurve von Null aus bis etwa 40% der Formierungsspannung durchaus geradlinig, ein Verhalten, das sich immer wieder unter den verschiedensten Versuchsbedingungen deutlich zeigt.

Bei W und Zr endlich geht diese Geradlinigkeit erstaunlich weit. Bei Zr bis 80% und bei W sogar bis 95% der Formierungsspannung. Erst darüber hinaus setzt dann plötzlich und scharf der Stromanstieg ein. Er

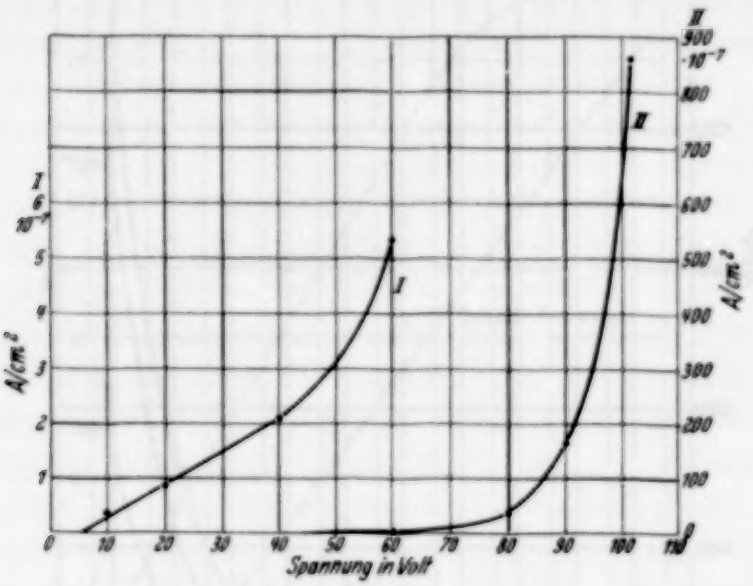


Fig. 9.

ist in der Fig. 8 nicht mehr enthalten, weil er erst auftritt, wenn die Formierungsspannung überschritten wird, was bei den Aufnahmen, um völlig frei von Störungen zu sein, vermieden wurde.

Van Geel[1]) hat für Trockengleichrichter und Elektrolytgleichrichter für den Strom in der Sperrichtung die gemeinsame Gesetzmäßigkeit

$$i = C \cdot U^{3/2}$$

aufgestellt. Die Fig. 6 bis 9 zeigen, daß diese Gesetzmäßigkeit vielleicht unter Umständen bei Al gilt, bei den anderen Ventilmetallen dagegen durchaus nicht.

V. Die Abhängigkeit des Stromes der Oxydschicht des Ta bei konstanter Feldstärke von der Temperatur. Wird Tantal bis zu einer bestimmten

[1]) W. Ch. van Geel, ZS. f. Phys. **69**, 765, 1931.

Spannung bei der Temperatur 0° C einige Stunden formiert und dann die Stromspannungskurven bei schnellem Erhitzen als Funktion der Temperatur aufgenommen, so steigt der zu einer bestimmten Spannung im Reststromgebiet gehörende Strom mit der Temperatur schnell an, wie Fig. 10 zeigt.

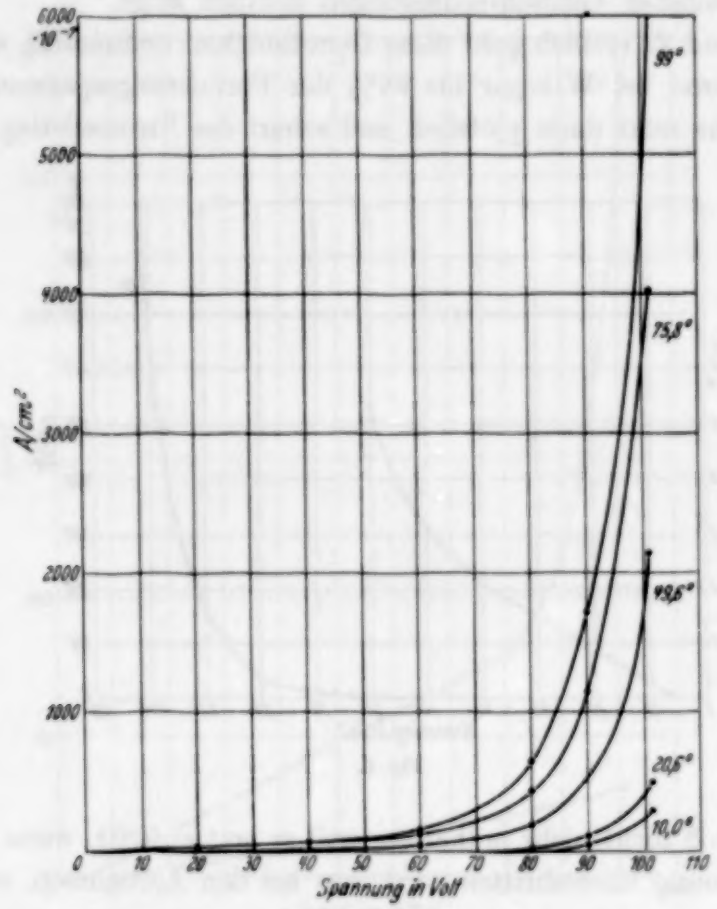


Fig. 10.

Wird der Logarithmus des Stromes über der Temperatur aufgetragen, so ergibt sich eine Gerade, wie Fig. 11 zeigt. Daß diese Gerade oberhalb von 60° umzubiegen beginnt, rührt lediglich daher, daß bei dieser Temperatur schon während der Messung der U/J-Kurve eine Nachformierung d. h., eine Zunahme der Dicke der Oxydschicht einsetzt, so daß die bei 76 und 99° C aufgenommenen Stromwerte bereits zu wesentlich dickeren Oxydschichten gehören, als die bei geringeren Temperaturen aufgenommenen, und infolgedessen zu klein sind. Der Beweis für die Richtigkeit dieser Begründung liegt darin, daß nach erfolgter Nachformierung

bei 100° C die bei fallender Temperatur aufgenommene Kurve schon von 100° C an geradlinig verläuft, weil jetzt die Schichtdicke konstant bleibt.

Aus der Geradlinigkeit der logarithmischen Kurve folgt, daß der Strom mit der Temperatur exponentiell steigt. Die in Abschnitt VII angegebene Kurve, in der der Gesamtstrom als Funktion der Stromdichte in Elektronenstrom und Ionenstrom aufgespalten ist, zeigt, daß die äußerst geringen Ströme der Fig. 11 sowohl bei der Temperatur 0° C, als auch bereits etwas größere Ströme bei 100° C praktisch reine Elektronenströme sind.

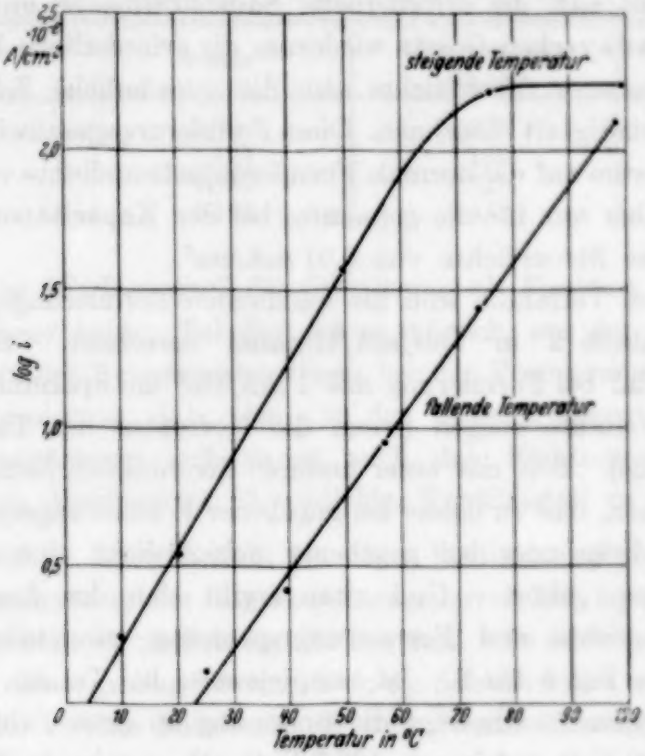


Fig. 11.

Für die Widerstandstheorie folgt hieraus, daß die Leitfähigkeit der Oxydschicht exponentiell mit der Temperatur steigt.

Für die Elektronenablösungstheorie ergibt sich, daß für die Elektronenablösung vom Elektrolyten eine Gleichung vom Typus der Richardsonschen Gleichung der Glühelektronenemission maßgebend ist.

VI. Die maximale Formierungsgeschwindigkeit der Ventilmetalle. Um den Formierungsstrom in Elektronenstrom und Ionenstrom aufspalten zu können, muß bekannt sein, wie schnell die Schichtdicke bei gegebener Stromdichte zunimmt, wenn der gesamte Strom die Schicht verstärkt, also kein Elektronenstrom fließt. Man kann eine derartige Formierung als Formierung mit 100% Wirkungsgrad bezeichnen.

Die Berechnung verläuft folgendermaßen:

Aus den bisherigen Messungen ist der Zusammenhang zwischen wahrer Schichtdicke und Formierungsspannung bekannt. Dieser Zusammenhang ist durch Kapazitätsmessungen ermittelt und gilt infolgedessen zunächst nur für die bei der Kapazitätsmessung vorhandenen Verhältnisse. D. h., nach einer Formierung von etwa einer Stunde, wobei der Formierungsstrom auf 0,01 mA/cm² gesunken ist.

Aus der bekannten Schichtdicke und der bekannten Zusammensetzung der Schicht läßt sich die erforderliche Sauerstoffmenge und aus dieser nach dem Faradayschen Gesetz wiederum die erforderliche Elektrizitätsmenge, bei gegebener Stromdichte also die erforderliche Zeit oder Formierungsgeschwindigkeit berechnen. Diese Formierungsgeschwindigkeit läßt sich dann wiederum auf die normale Formierungsstromdichte von 1 mA/cm² beziehen, gilt aber nur für die genannte, bei der Kapazitätsmessung vorhanden gewesene Stromdichte von 0,01 mA/cm².

Nach diesem Verfahren sind die maximalen Formierungsgeschwindigkeiten der Tabelle 2 in Volt/mA/Minuten berechnet. Beispielsweise konnte bei Tantal bei Formierung mit 1 mA/cm² die Spannung höchstens um 40,65 Volt/Minute steigen (wenn die Korrektur der Tabelle 3 vernachlässigt wurde). Soll mit einer anderen Stromdichte formiert werden, so ist zu bedenken, daß zu dieser bei gegebener Formierungsspannung eine andere Schichtdicke oder bei gegebener Schichtdicke eine andere Formierungsspannung gehört. Und zwar ergibt sich der Zusammenhang zwischen Stromdichte und Formierungsspannung unmittelbar aus den U/J-Kurven der Fig. 6 bis 9. Ist beispielsweise bei Ta die Stromdichte statt 0,01 2 mA/cm², so beträgt die Spannung an einer Schicht, die bei 0,01 mA/cm² 100 Volt aufnimmt, 126,7 Volt, die maximale Formierungsgeschwindigkeit ist also entsprechend größer.

Tabelle 2.

Ventilmetall	Ta	Bi	Sb	Zr	W	Al
δ 10^{-7} cm/Volt . .	0,82	4,58	2,83	1,25	0,963	1,058
d	8,27	8,65	4,07	5,67	6,84	4,0
Gewicht 10^{-7} g . .	6,78	39,6	11,52	7,085	6,59	4,24
q	80 / 443	48 / 466	64 / 307,6	32 / 123,2	48 / 232	48 / 102,2
σ 10^{-7} g	1,226	4,077	2,396	1,841	1,363	1,985
Max. Volt / mA/Min.	40,65	12,21	20,76	26,98	36,53	25,05

δ: Schichtdicke pro Volt Formierungsspannung, d: Dichte der Schicht, q: stöchiometrisches Verhältnis Sauerstoff : Oxyd, σ: erforderliche Sauerstoffmenge.

In der Tabelle 3 sind die Faktoren, die sich für die verschiedenen Stromdichten auf diese Weise ergeben, zusammengestellt und zwar für alle Ventilmetalle gemittelt, da die individuellen Unterschiede nicht groß sind und die genaue Aufnahme der U/J-Kurven bei größeren Stromdichten in manchen Fällen sehr schwierig ist. Hiernach ergibt sich für Tantal und 1 mA/cm² ein maximal möglicher Spannungsanstieg (Grad) von $40{,}65 \cdot 1{,}231 = 50{,}1$ Volt/Minute.

Tabelle 3. Faktor und Stromdichte.

Stromdichte mA/cm²	Faktor	Stromdichte mA/cm²	Faktor
0,01	1,00	0,8	1,222
0,1	1,127	1,0	1,231
0,2	1,162	2,0	1,267
0,4	1,192	4,0	1,315

VII. Der Wirkungsgrad der Formierung als Funktion der Stromdichte. Mit Hilfe dieser beiden Tabellen ist es möglich, aus der gemessenen Geschwindigkeit des Spannungsanstieges bei der Formierung den Wirkungsgrad der Formierung, d. h., den von den Ionen transportierten Bruchteil der Gesamtströmung und damit auch den Elektronenstromanteil als Funktion von Temperatur, Stromdichte, Ventilmetall zu berechnen.

Für größere Stromdichten ist diese Bestimmung nicht sehr genau, weil die Feststellung der Stromspannungskurve bei konstanter Schichtdicke für größere Stromdichten, wie erwähnt, sehr schwierig ist, weil beim Einschalten dieser großen Stromdichten die Schicht sofort weiter zu wachsen beginnt. Ein zweites Hindernis für sehr genaue Messungen sind die besprochenen Alterungserscheinungen.

Fig. 12 zeigt den so ermittelten Zusammenhang zwischen Wirkungsgrad der Formierung und Formierungsstromdichte für 0 und 100° C und Ta in 0,1 äq. n Lösung von $Na_2B_4O_7$, Fig. 13 für Al in $(NH_4)_2CO_3$ bei 0° C.

Voraussetzung für die Gültigkeit dieser Überlegungen ist, daß das Ventilmetall sich bei der Formierung im Elektrolyten nicht merklich löst. Diese Bedingung ist bei Ta vollkommen, bei den übrigen Ventilmetallen zum Teil nur annähernd, zum Teil durchaus nicht erfüllt. Je weniger sie erfüllt ist, um so mehr sinkt die in dem betreffenden Elektrolyten beobachtete Formierungsgeschwindigkeit unter die nicht gestörte.

Die Tabellen und Kurven zeigen, daß der Wirkungsgrad mit abnehmender Stromdichte gegen Null konvergiert, d. h., bei geringen Stromdichten fließt

reiner Elektronenstrom. Die Schicht wächst nicht. Mit steigender Spannung nimmt der Elektronenstrom zunächst proportional der Spannung zu. Neben ihm beginnt sich ein Ionenstrom auszubilden. Das Sauerstoffgitter kommt beim Erreichen genügend großer Feldstärken ins Gleiten. Bei großen

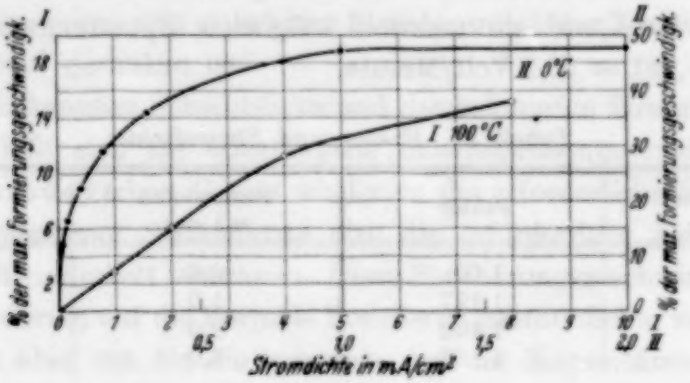


Fig. 12.

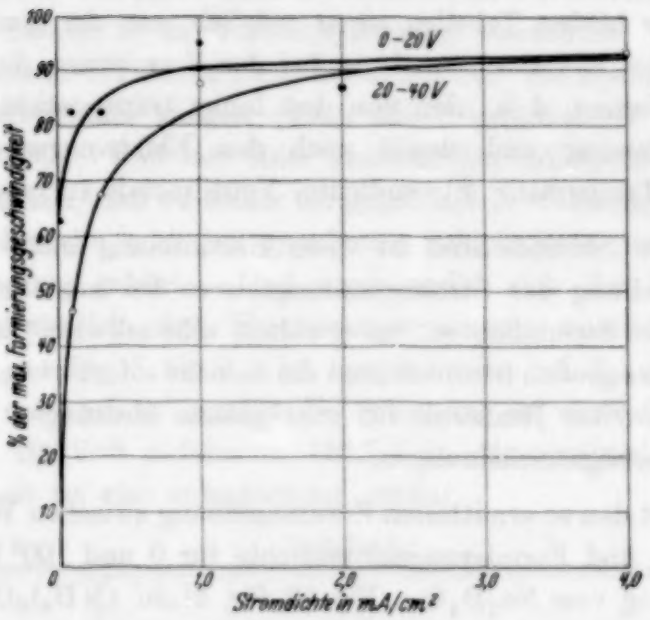


Fig. 13.

Feldstärken steigen sowohl Elektronen- als auch Ionenstrom beschleunigt, anscheinend exponentiell mit der Feldstärke an, wobei ihr Verhältnis einem annähernd konstanten Wert zustrebt.

VIII. Der Wirkungsgrad der Formierung als Funktion des Elektrolyten und des Ventilmetalles. Die Tabellen 4 bis 6 zeigen die Ergebnisse der überall mit der Stromdichte 2 mA/cm² angestellten Messungen.

Tabelle 4. Al; 2 mA/cm²; 0° C.

Elektrolyt	Grad bei 20 Volt	% der maximalen Formierungsgeschwindigkeit	Grad bei 40 Volt	% der maximalen Formierungsgeschwindigkeit	Grad bei 80 Volt	% der maximalen Formierungsgeschwindigkeit	Grad bei 120 Volt	% der maximalen Formierungsgeschwindigkeit
K_2HPO_4 . . .	54,0	85,0	54,0	85,0	42	66,2	39,0	61,4
KH_2PO_4 . . .	54,0	85,0	54,0	85,0	40,2	63,4	33,0	52,0
Na_3AsO_4 . . .	53,0	83,4	53,0	83,4	53,0	83,6	48,2	75,9
$(NH_4)_2CO_3$ . .	55,2	86,9	55,2	86,9	55,2	86,9	52,2	82,2
KH_2AsO_4 . . .	52,8	83,3	41,4	65,3	34,2	53,9	27,4	43,2
$Na_2B_4O_7$ . . .	52,2	82,2	52,2	82,2	40,2	63,4	40,2	63,4
$NaPO_3$	52,0	82,0	52,0	82,0	45,0	70,9	25,0	39,4
Mittel:		83,9		81,4		69,7		61,2
Zitronensäure .	44,0	69,2	44,0	69,2	36,4	57,3	33,6	52,9
$(NH_4)_2MoO_4$ . .	44,0	69,2	44,0	69,2	37,8	59,5	37,4	58,9
Na_2SO_4	41,0	64,6	40,4	63,0	—	—	—	—
K_3FeCy_6 . . .	35,4	55,7	30,0	47,2	—	—	—	—
K_4FeCy_6 . . .	35,4	55,7	30,0	47,2	—	—	—	—
$K_2Cr_2O_7$ . . .	30,4	47,8	14,0	22,1	22,6	35,6	22,6	35,6

Tabelle 5. Ta; 2 mA/cm²; 0° C.

Elektrolyt	Grad bei 20 Volt	% der maximalen Formierungsgeschwindigkeit	Grad bei 60 Volt	% der maximalen Formierungsgeschwindigkeit	Grad bei 100 Volt	% der maximalen Formierungsgeschwindigkeit	Grad bei 140 Volt	% der maximalen Formierungsgeschwindigkeit
$(NH_4)_2CO_3$ . .	33,0	32,0	42,3	41,1	43,5	42,2	50,5	49,0
Heptyls. Na . .	—	—	37,4	36,4	43,0	41,8	48,0	46,6
Zimts. Na . . .	—	—	46,0	44,7	46,0	44,7	46,0	44,7
H_2SO_4	38,4	37,3	40,0	38,8	42,0	40,8	42,0	40,8
$KMnO_4$	33,6	32,6	—	—	—	—	—	—
$Na_2B_4O_7$ . . .	42,0	40,8	45,0	43,7	48,0	46,6	51,5	50,0
$K_2Cr_2O_7$	39,6	38,4	42,0	40,8	—	—	—	—
Mittel:		36,2		40,9		43,2		46,2
KF	51,0	49,5	54,0	52,4	55,0	53,4	60,0	58,2
KCl.	44,5	43,2	67,3	65,4	95,0	92,2	50,9	49,5
KJ	37,3	36,2	42,2	41,0	45,6	44,3	53,5	52,0
K_2SiF_6	32,0	31,1	38,4	37,3	44	42,7	52	50,5

Nach ihnen ist der Wirkungsgrad der Formierung in erster Annäherung vom Elektrolyten unabhängig. D. h., bei einem gegebenen Ventilmetall und gegebener Temperatur wird ein ganz bestimmter, vom Elektrolyten

Tabelle 6. Stromdichte: 2 mA/cm². 0° C.

Elektrolyt	Grad bei 10 Volt	% der maximalen Formierungsgeschwindigkeit	Grad bei 40 Volt	% der maximalen Formierungsgeschwindigkeit	Grad bei 80 Volt	% der maximalen Formierungsgeschwindigkeit	Grad bei 120 Volt	% der maximalen Formierungsgeschwindigkeit
				Bi				
K_2CO_3	20,4	65,8	18,9	61,0	—	—	—	—
$(NH_4)_2CO_3$	19,8	63,8	20,2	65,1	20,6	66,4	17,9	57,7
$K_2Cr_2O_7$	19,5	62,9	19,5	62,9	—	—	—	—
Mittel:		64,2		63,0				
$Na_2B_4O_7$	18,0	58,0	17,2	55,5	15,0	48,4	—	Löslichkeit
$KMnO_4$	15,5	50,0	1,4	4,5	—	—	—	
KH_2AsO_4	15,0	48,4	16,0	51,6	15,0	48,4	—	
Na_2SO_4	14,2	45,8	10,9	35,2	10,8	34,8	—	
KOH	15,8	51,0	14,6	47,1	—	—	—	
				Sb				
	20 Volt		40 Volt		100 Volt			
$(NH_4)_2CO_3$	34,2	65,7	34,2	65,8	33,0	63,4		
Na_2SO_4	31,0	59,6	31,0	59,6	—	—		
KH_2AsO_4	32,4	62,3	32,4	62,3	—	—		
$Na_2B_4O_7$	31,2	60	31,0	59,6	—	—		
KCl	32,0	61,5	—	—	—	—		
Mittel:		61,8		61,8				
				Zr				
	20 Volt		40 Volt		80 Volt			
H_2SO_4	31,8	46,5	37,8	55,3	24,0	35,1		
$Na_2B_4O_7$	33,6	49,2	34,8	50,9	27,0	39,5		
Mittel:		47,8		53,1				
				W				
	20 Volt		40 Volt		60 Volt			
Zitronensäure	42,0	45,3	72,0	77,8	—	—		
KH_2PO_4	44,4	47,9	69,6	75,2	110,3	119,2		
HNO_3	46,2	49,9	98,0	105,8	77,0	83,1		
Mittel:		47,7		86,3				

unabhängiger Bruchteil des Stromes zur Ablösung von Elektronen, der Rest zur Ablösung von Ionen an der Grenze des Elektrolyten verwandt.

Bei Ta scheinen nach Tabelle 5 diejenigen Elektrolyte, bei denen primär an der Anode kein sauerstoffhaltiges, sondern ein anderes Anion abgeschieden wird, eine größere Formierungsgeschwindigkeit zu haben. Besonders auffallend ist die große Formierungsgeschwindigkeit des Ta in KCl.

Doch kommen bei den Formierungen gelegentlich Störungen vor, deren Ursache zu finden noch nicht gelang. Plötzlich ist eine Formierungsgeschwindigkeit einmal ganz außergewöhnlich gering, während eine sofortige Wiederholung der Messung unter anscheinend ganz gleichen Bedingungen wieder die normale Formierungsgeschwindigkeit ergibt. Unter den zu den Messungen benutzten fünf Tantalstäben war es besonders einer, der ohne ersichtlichen Grund zu solchen Störungen neigte.

Daß in einer früheren Untersuchung des einen von uns diese Unabhängigkeit der Formierungsgeschwindigkeit vom Elektrolyten nicht gefunden wurde, hat seinen Grund darin, daß damals kurz nach der ersten Reindarstellung des Ta mit drei gesinterten kurzen Ta-Stäben von 1 mm Durchmesser Hunderte von Versuchen durchgeführt werden mußten. Infolgedessen erlaubte die zur Verfügung stehende Materialmenge nicht, die Oberfläche nach jedem Versuch so gründlich von Oxyd zu befreien und neu zu polieren, wie es für eine genaue Messung der Formierungsgeschwindigkeit nötig gewesen wäre, zumal diese nicht das Ziel der Untersuchungen bildete, sondern nur nebenbei mitgeteilt wurde.

(Aus dem Technisch-physikalischen Institut der Universität Jena.)

Über einen Effekt, den ferromagnetische Stoffe im elektromagnetischen Wechselfelde zeigen.

Von **A. Esau** und **H. Kortum** in Jena.

Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 16. November 1931.)

Unsere Untersuchungen über den Einfluß, den konstante und periodisch veränderliche Magnetfelder auf die Werkstoffdämpfung ferromagnetischer Stoffe bei Torsionsschwingungen ausüben, haben zu der Entdeckung einer Erscheinung geführt, die andeutungsweise bereits bei der Veröffentlichung jener Versuche[1]) erwähnt worden ist und über die im folgenden ausführlich berichtet werden soll.

Versuchsanordnung. Durch Fig. 1 ist die Schwingungsprüfmaschine schematisch dargestellt, die in einer früheren Arbeit[2]) ausführlich beschrieben worden ist. Zwischen einem großen und einem kleinen Trägheitsmoment T bzw. t ist ein kreiszylindrischer Stab S mit der Länge l und dem Durchmesser d eingespannt. Um den Stab ist zentrisch eine Magnetisierungsspule Sp angebracht. Das kleine Trägheitsmoment t ist als Anker ausgebildet und steht in einem horizontalen Winkel zu den beiden Polschuhen P, die mit einer Magnetwicklung versehen sind. Werden die Magnetpole vom Wechselstromgenerator I gespeist, dessen Frequenz mit der Hälfte der Eigenfrequenz des mechanischen Systems übereinstimmt, dann wird t bei jedem Stromwechsel ein Drehimpuls erteilt und dadurch das mechanische System zu Torsionsschwingungen angeregt. Nach Abschaltung der Erregung klingen diese Schwingungen frei aus und die photographisch aufgezeichnete Abklingkurve dient dann zur Ermittlung des Dämpfungsdekrementes ϑ als Funktion der Randverformung γ_0.

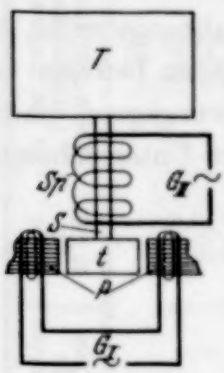


Fig. 1. Schematische Darstellung der Schwingungsprüfmaschine.

Die Frequenz des mechanischen Gebildes wird durch Zeitmarken bestimmt, die mit Hilfe von Stimmgabelunterbrecher und Leuchtröhrchen

[1]) Erscheint demnächst in der „Forschung", ZS. f. techn. Mechanik u. Thermodyn. Vorgetragen auf der Schwingungstagung des Vereins deutscher Ingenieure in München, Pfingsten 1931.

[2]) H. Kortum, ZS. f. techn. Mechanik u. Thermodyn. **1**, 297, 1930.

auf dem Filmstreifen aufgezeichnet werden. Die Frequenz des zur Magnetisierung verwandten Wechselstromes (Generator II) wurde auf zwei verschiedene Arten ermittelt, indem entweder mit einem Tourenzähler die Umdrehungszahl des Generators II gemessen wurde — diese Methode ergab eine Genauigkeit von höchstens 1 % — oder, wenn größere Genauigkeit erforderlich war, indem mit einer zweiten Leuchtröhre Zeitmarken von der Frequenz des Wechselstromes auf den Filmstreifen aufgezeichnet und diese mit den Zeitmarken der Stimmgabel verglichen wurden. Die mit dieser Methode erreichte Fehlergrenze betrug 0,2 %.

Die einzelnen Untersuchungen wurden an verschiedenen Stäben vorgenommen, die zwar alle aus gleichem Material: „Heraeus-Reinnickel" gearbeitet waren, untereinander aber doch kleine quantitative Abweichungen ergaben. Die Stäbe sind daher laufend numeriert worden. Die Dimensionen der verwandten Magnetisierungsspulen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die angegebenen Feldstärken sind die maximalen Feldstärken in der Spulenmitte und nach der bekannten Formel aus der Stromstärke berechnet worden, die mit geeichten Hitzdrahtinstrumenten gemessen wurde.

Tabelle 1. Dimensionen der Spulen.

Spulen-Nr.	Spulenlänge l cm	Spulenkern: innerer Radius r_i cm	Gesamtwindungszahl	Windungsdichte n = Windungszahl/cm	Maximale Feldstärke/Gauß (i in Amp.)
I	0,6	1,1	302	503	$166{,}5 \cdot i$ Gauß
II	1,6	1,1	360	225	$166{,}5 \cdot i$ „
III	2,6	1,1	590	227	$218 \cdot i$ „
IV	3,6	1,1	811	225	$241 \cdot i$ „
V	4,3	1,1	978	227	$253 \cdot i$ „
VI	4,7	1,1	1065	227	$258 \cdot i$ „
VII	5,1	1,1	1149	225	$260 \cdot i$ „

Die Werkstoffdämpfung von Nickel unter dem Einfluß einer Wechselmagnetisierung. Fig. 2 zeigt das Verhalten der Werkstoffdämpfung des Nickelstabes Nr. 1 ($l = 3$ cm, $d = 0{,}96$ cm) bei einer mechanischen Frequenz von 80 Hertz unter dem Einfluß einer Wechselmagnetisierung von 168 Hertz (Spule 2). Danach nimmt die Dämpfung bis zu einem Maximum zu, um dann mit wachsender Feldstärke schnell abzunehmen und schließlich von einer gewissen Feldstärke an bei bestimmten Verformungen zu verschwinden, d. h. das System schwingt mit einer Amplitude, die dieser Verformung entspricht, ungedämpft weiter. Daß das magnetische Wechselfeld die zur Überwindung der mechanischen Widerstände nötige Energie liefert, ist hierbei wohl selbstverständlich. Nach der Theorie der erzwungenen Schwingungen wäre nun zu erwarten gewesen, daß die mechanischen Schwingungen

auch mit der Frequenz der erregenden Kraft stattfinden würden. Messungen ergaben aber, daß die Frequenz der so erregten Schwingungen des mechanischen Systems bis auf 0,3% mit seiner Eigenfrequenz übereinstimmte.

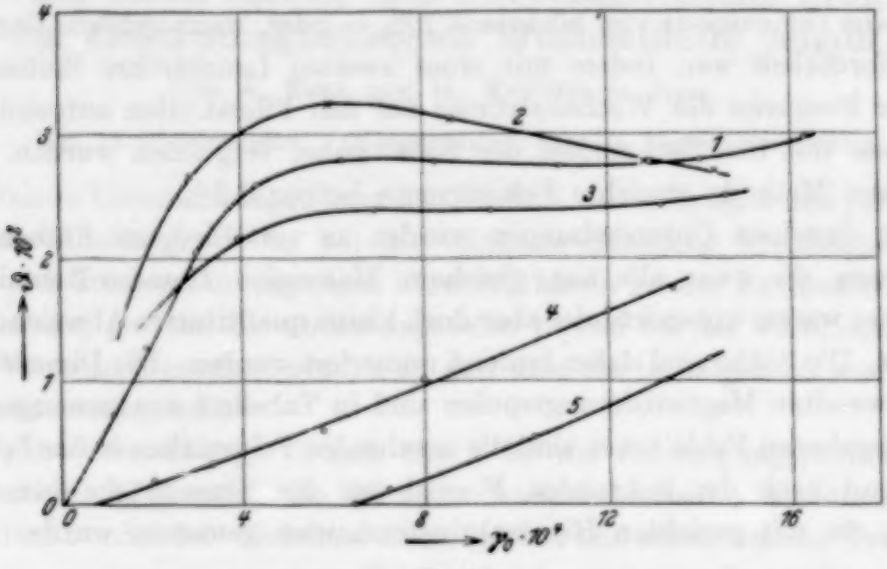


Fig. 2.
Werkstoffdämpfung des Nickels unter dem Einfluß einer Wechselmagnetisierung.
(Mechanische Frequenz: 80 Hertz, magnetische Frequenz: 168 Hertz.)
Kurve 1 → 0 Gauß. Kurve 2 → 16,7 Gauß. Kurve 3 → 50,0 Gauß.
Kurve 4 → 116,5 Gauß Kurve 5 → 250,0 Gauß.

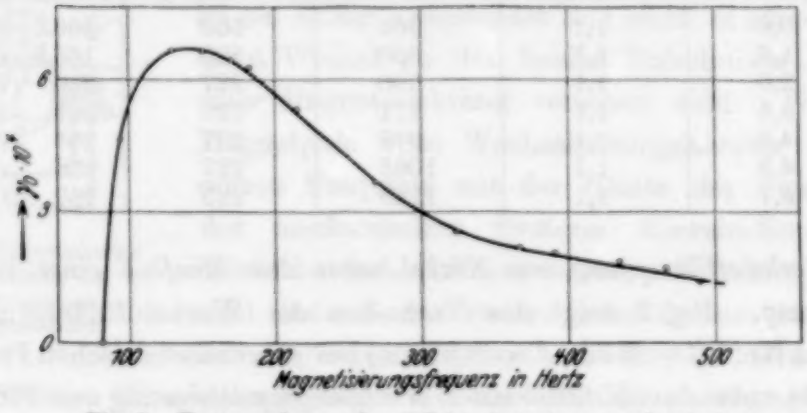


Fig. 3. Frequenzkurve des Effekts bei einer mechanischen Frequenz von 80 Hertz. ($\mathfrak{H}_{max}$ = 250 Gauß.)

Da der Schnitt der Dämpfungskurve mit der Abszissenachse es wahrscheinlich machte, daß die Dämpfung für Verformungen unterhalb des Schnittpunktes negativ wird, war zu erwarten, daß unter gleichen Verhältnissen wie in Fig. 2, also bei einer Wechselmagnetisierung von 168 Hertz und einer Feldstärke von 116,5 bzw. 250 Gauß eine Erregung in der Eigenfrequenz bis zu $\gamma_0 = 0{,}8 \cdot 10^{-4}$ bzw. $6{,}4 \cdot 10^{-4}$ stattfinden würde. Der

Versuch bestätigte diese Annahme: Das mechanische System wurde tatsächlich bis zu diesen Amplituden erregt. Änderungen der magnetischen Frequenz nach kleineren und größeren Werten zeigten dabei, daß die Amplitude der so erregten Schwingungen nur in weiten Grenzen von der Frequenz des Wechselstromes abhängt; die Frequenz dieser Schwingungen dagegen blieb von der Frequenz des Wechselstromes innerhalb der Fehlergrenze unabhängig.

Bei einer Magnetisierung von 250 Gauß ergab sich eine Frequenzabhängigkeit, wie sie in Fig. 3 dargestellt ist; solche Frequenzabhängigkeits-

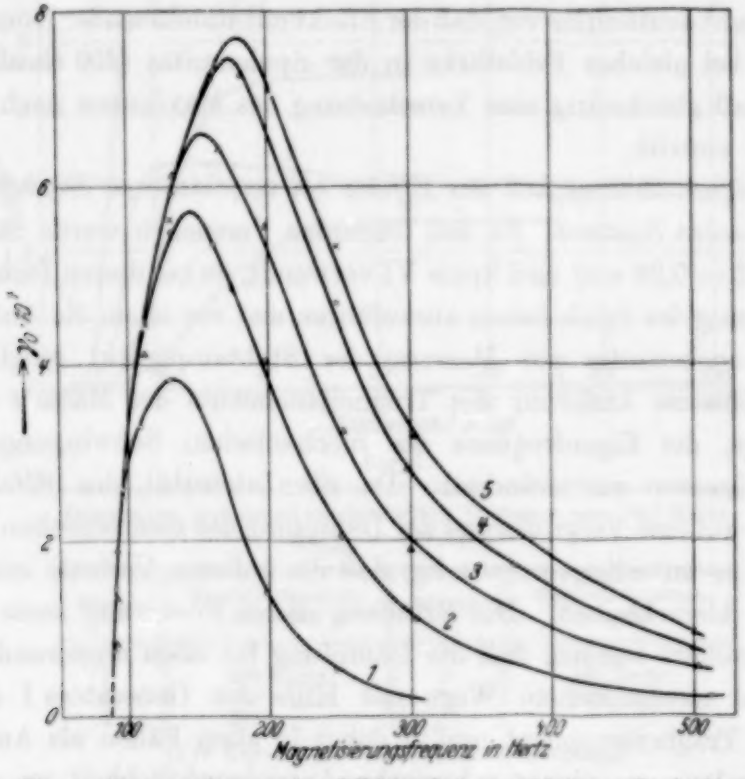


Fig. 4. Frequenzkurven des Effektes bei verschiedener Spulenlänge (siehe Tabelle 1) und gleicher maximaler Feldstärke in der Spulenmitte ($\mathfrak{H}_{max} = 250$ Gauß); mechanische Frequenz: 82,5 Hertz. Kurve 1 Spule II. Kurve 2 Spule II_a. Kurve 3 Spule IV. Kurve 4 Spule VI. Kurve 5 Spule VII.

kurven werden wir im folgenden kurz als „Frequenzkurven" des Effekts bezeichnen. Nach Fig. 3 tritt also der Effekt erst in Erscheinung, wenn die Magnetisierungsfrequenz die mechanische Eigenfrequenz überschritten hat, er steigt dann schnell bis zu einem Maximum an, das in diesem Falle ungefähr bei 140 Hertz erreicht ist, um dann langsam wieder abzunehmen. Die Amplitude wurde auch hier wie bei den Dämpfungsmessungen aus dem Registrierfilm ermittelt.

Abhängigkeit des Effekts von der Homogenität des Feldes. Da das Feld bei der bisher verwandten Magnetisierungsspule (II) sehr inhomogen ist, war das Ziel der nächsten Untersuchung, die Beobachtung des Effekts in Feldern von größerer Homogenität. Es wurde zu diesem Zweck ein neuer Stab Nr. 2 angefertigt mit dem gleichen Prüfteil ($l = 3$ cm und $d = 0{,}96$ cm), jedoch mit einer Verlängerung von der Länge 3,5 cm und der Dicke des Einspannkopfes (1,8 cm), um die Anbringung längerer Spulen zu ermöglichen; die mechanische Eigenfrequenz betrug in diesem Falle 82,5 Hertz. Das Ergebnis ist in Fig. 4 dargestellt. Der Effekt ist für diesen Stab bei gleicher Magnetisierungsspule wie zuvor etwas kleiner als der Stab Nr. 1. Aus Fig. 4 geht deutlich hervor, daß der Effekt mit zunehmender Homogenität des Feldes bei gleicher Feldstärke in der Spulenmitte (250 Gauß) größer wird und daß gleichzeitig eine Verschiebung des Maximums nach höheren Frequenzen eintritt.

Die Frequenzabhängigkeit des Effekts bei verschiedenen Eigenfrequenzen des mechanischen Systems. Zu den folgenden Versuchen wurde Stab Nr. 3 ($l = 6$ cm, $d = 0{,}96$ cm) und Spule VI verwandt, da bei diesen Dimensionen die Befestigung der Spule besser auszuführen und vor allem die Anbringung eines Thermoelementes zur Messung der Stabtemperatur möglich war. Durch stufenweise Änderung des Trägheitsmoments der Masse t sind wir in der Lage, die Eigenfrequenz des mechanischen Schwingungsgebildes in weiten Grenzen zu verändern. Da die Intensität des Effekts sehr empfindlich auf eine Vergrößerung der Dämpfung des mechanischen Systems reagiert, ist es unbedingt notwendig, daß die äußeren Verluste immer verschwindend klein bleiben. Die Erfüllung dieser Forderung kann nur dadurch kontrolliert werden, daß die Dämpfung bei allen angewandten Frequenzen auf mechanischem Wege mit Hilfe des Generators I ermittelt wird. Das Trägheitsmoment mußte daher in allen Fällen als Anker ausgebildet werden, um eine mechanische Antriebsmöglichkeit zu erhalten. Für Frequenzen von 40 bis 80 Hertz reichte der gebräuchliche[1]) Anker mit aufschraubbaren Zusatzmassen aus. Für höhere Frequenzen wurden kleinere Ankerteile zu verschiedenen Trägheitsmomenten zusammengesetzt. So wurde beispielsweise mit dem kleinsten Trägheitsmoment, das zum Teil aus Duralumin bestand, eine Frequenz von etwa 400 Hertz erreicht.

Das Zusammenschrauben der Ankerteile mußte sorgfältig in der Drehbank vorgenommen werden, um diese mit der Stabachse und der Lagerspitze genau zu zentrieren, da sonst durch Unbalance der Masse leicht Biegeschwingungen und Vergrößerung der äußeren Verluste verursacht

werden können, wie durch einen Versuch mit schlecht zentriertem Anker leicht nachgewiesen werden konnte. Die Dämpfung war bei den Änderungen von 40 bis 245 Hertz für alle Frequenzen gleich. Durch diesen Versuch ist damit, wie bereits für andere reine Stoffe (Eisen, Stahl und Kupfer) in einer früheren Arbeit[1]) in dem Frequenzintervall von 50 bis 100 Hertz nachgewiesen wurde, nun auch für Nickel eine Frequenzunabhängigkeit der Dämpfung innerhalb der Fehlergrenze von weniger als 1% in dem Frequenzintervall von 40 bis 245 Hertz nachgewiesen. Bei 400 Hertz war

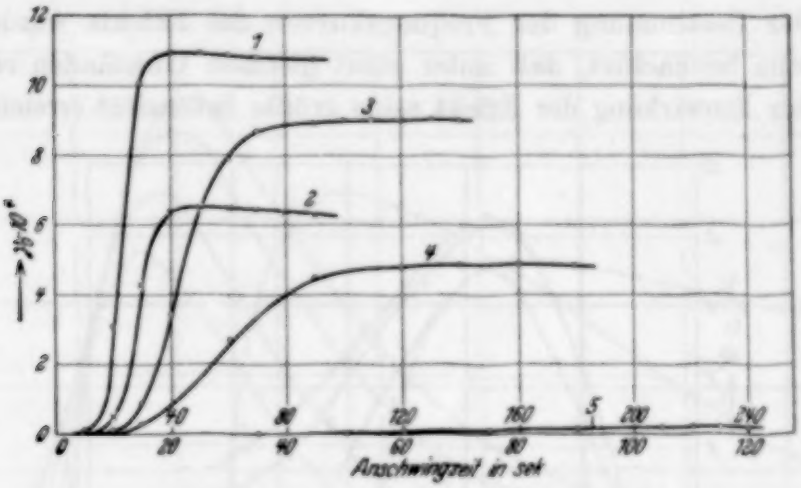


Fig. 5.
Anschwingkurven des Effektes bei verschiedenen Magnetisierungsfrequenzen und einer mechanischen Frequenz von 79,2 Hertz ($\mathfrak{H}_{max}$ = 310 Gauß).

Kurve	Magnetisierungsfrequenz	Kurve	Magnetisierungsfrequenz
1	100 Hertz	4	400 Hertz
2	120 "	5	450 "
3	300 "		

[Für Kurve 5 gilt obere Abszissenteilung.]

eine mechanische Anregung nicht mehr möglich, weil diese Frequenz nur noch ohne Ankerteil, also lediglich mit zwei Einspannplatten, zu erreichen war.

Vor der Bestimmung der Frequenzabhängigkeit des Effekts haben wir uns über die Anschwingzeiten orientiert. Es wurde dazu die Anschwingkurve, d. h. die Amplitude als Funktion der Zeit bestimmt, wobei die Zeit von dem Moment des Stromschlusses an gezählt wird. Fig. 5 zeigt diese Anschwingkurven für verschiedene Magnetisierungsfrequenzen bei einer mechanischen Eigenfrequenz von 79,2 Hertz. Es geht daraus hervor, daß

[1]) H. Kortum, a. a. O.

die Zeit bis zur Erreichung des Maximums um so größer ist, je kleiner der Effekt ist. Nach Erreichung des Maximums geht die Amplitude in den meisten Fällen langsam wieder zurück. Die Erwärmung scheint nur zum Teil die Ursache dieser Erscheinung zu sein, da in einigen Fällen, in denen sie eher kleiner war, eine schnellere Abnahme beobachtet werden konnte. Doch bedarf diese Angelegenheit noch einer besonderen Untersuchung. Bei den weiteren Messungen wurde das Maximum des Effekts dadurch bestimmt, daß lediglich der Teil des Anschwingvorganges registriert wurde, in dem dies Maximum enthalten ist.

Bei der Bestimmung der Frequenzkurven des Effekts wurde weiter die Tatsache beobachtet, daß unter sonst gleichen Umständen erst nach wiederholter Einwirkung der Effekt seine größte Intensität erreicht. Erst

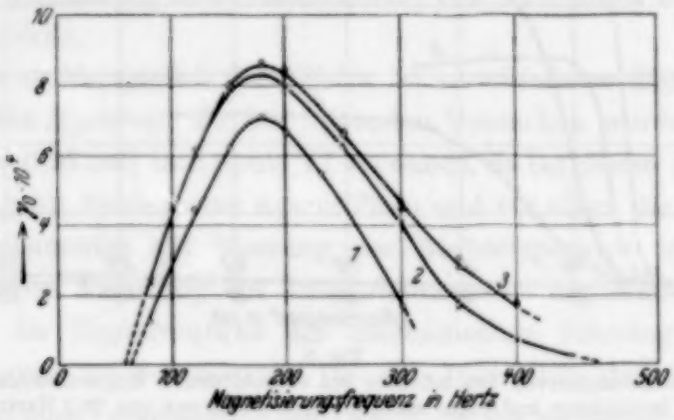


Fig. 6. Frequenzkurven des Effektes bei einer mechanischen Frequenz von 50 Hertz und mehrmaliger Einwirkung des Effekts ($\mathfrak{H}_{max}$ = 310 Gauß).
Kurve 1, erster Versuch
Kurve 2, nach 16 Stunden
Kurve 3 ○ " weiteren 24 "
Kurve 3 △ " " 48 "

nach der dritten oder vierten Aufnahme der gleichen Frequenzkurve war keine weitere Zunahme des Effekts mehr zu beobachten. Dieser Vorgang wiederholte sich bei jeder neuen mechanischen Eigenfrequenz, auch wenn diese vorher schon einmal angewandt worden war. Für die mechanische Frequenz von 50 Hertz ist dies Verhalten in Fig. 6 dargestellt. Die Pausen zwischen den einzelnen Versuchen betrugen hier jedesmal etwa einen Tag, andere Versuche aber zeigten, daß schon Pausen von viel kürzerer Dauer genügen, um diese Erscheinung hervorzurufen.

Vor der Bestimmung der Frequenzkurven bestand nun noch die Frage, bei welcher Feldstärke diese vorzunehmen sei. Es wurde daher die Abhängigkeit des Effekts von der Feldstärke bei einer mechanischen Eigenfrequenz von 80 Hertz und einer Magnetisierungsfrequenz von 200 Hertz

bestimmt. Es ergab sich danach ein Maximum bei 310 Gauß. Bei größeren Feldstärken trat wieder eine Abnahme ein, die wir zunächst lediglich als eine Folge der stärkeren Erwärmung ansahen, da bei anderen Versuchen eine Verkleinerung des Effekts durch Temperaturerhöhung klar in Erscheinung trat. Wir nahmen daher die Frequenzkurven für alle mechanischen Frequenzen bei einer Feldstärke von 310 Gauß auf. In Fig. 7 sind diese Frequenzkurven dargestellt. Da aus dieser alle Einzelheiten hervorgehen, genügt es zu bemerken, daß danach zwischen den mechanischen Eigenfrequenzen 80 und 245 Hertz ein Maximum des Effekts als Funktion der

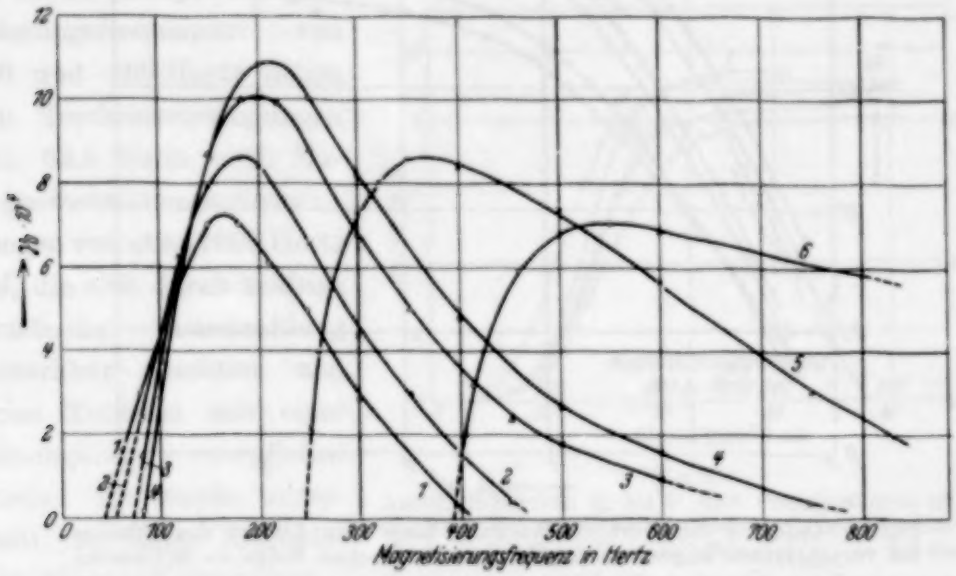


Fig. 7. Frequenzkurven des Effektes für verschiedene mechanische Frequenzen ($\mathfrak{H}_{max} = 310$ Gauß).

Kurve	Mechanische Frequenz	Kurve	Mechanische Frequenz
1	42,5 Hertz	4	80 Hertz
2	50 „	5	245 „
3	62,5 „	6	397 „

mechanischen Eigenfrequenz zu liegen scheint. Die Temperaturerhöhung betrug bei diesen Versuchen nur einige Grad (bis 5° C), da bei der guten Leitfähigkeit des Nickels die Wärme schnell an die umgebenden Massen abgegeben wird.

Änderung der Werkstoffdämpfung unter dem Einfluß des Effekts. Bei der mechanischen Frequenz 80 Hertz wurden gleichzeitig eingehende Versuche angestellt über das Verhalten der Werkstoffdämpfung des Nickelstabes unter dem Einfluß des Effekts. Dazu wurde der Wechselstrom II nach Erreichung der jeweiligen Maximalamplitude des Effekts abgeschaltet,

die Abklingkurve der freien mechanischen Schwingungen registriert und daraus die Dämpfung als Funktion der Amplitude ermittelt (Fig. 8). Es zeigt sich, daß keine Dämpfungskurve mit der ursprünglichen Dämpfung, d. h. der bei rein mechanischer Erregung erhaltenen, übereinstimmte, und daß diese Dämpfungskurven je nach der Magnetisierungsfrequenz unter-

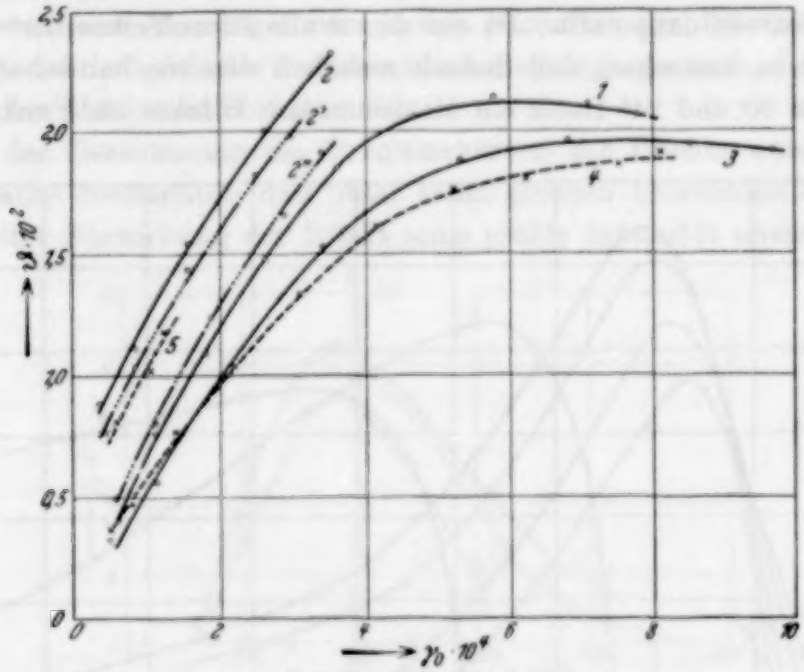


Fig. 8. Änderung der Werkstoffdämpfung unter dem Einfluß des Effektes bei verschiedenen Magnetisierungsfrequenzen (mechan. Frequ. = 79,2 Hertz).

Kurve 1. 0 Gauß, elektromagnetisch
„ 2. 310 „ , 100 Hertz magnetische Frequenz
„ 2'. Anchließend an 100 Hertz elektromagnetisch
„ 2''. Nach einer Minute elektromagnetisch
„ 3. 310 Gauß, 200 Hertz magnetische Frequenz
„ 4. 310 „ , 300 „ „ „
„ 5. 310 „ , 500 „ „ „

einander sehr verschieden sind. Als einfache Regel ist zu erkennen, daß Magnetisierungsfrequenzen, die einen starken Effekt hervorrufen, eine Verkleinerung der Dämpfung, und umgekehrt Frequenzen mit kleinem Effekt eine Vergrößerung der Dämpfung zur Folge haben. Diese Regel bestätigte sich auch bei allen anderen mechanischen Eigenfrequenzen. Es sei noch bemerkt, daß die Erwärmung, soweit bei diesen Versuchen eine solche auftrat, auf die Dämpfung nur geringen Einfluß hatte. Merkliche Dämpfungsänderungen traten erst bei Temperaturerhöhungen von mehr als 10^0 C in Erscheinung. Um festzustellen, wie lange diese Dämpfungsänderungen als Folge der Effektschwingungen bestehen bleiben, wurde anschließend eine Dämpfungskurve in normaler Weise mit Generator I bestimmt. Es

zeigte sich dabei, wie auch aus Fig. 8 (Kurve 2, 2′ und 2″) hervorgeht, daß die Dämpfung nach ungefähr einer Minute dem ursprünglichen Wert schon sehr nahekommt. Der Effekt verursacht demnach im Innern des Stabes Änderungen, die nach Abschalten der Wechselmagnetisierung zwar verhältnismäßig schnell, aber doch langsamer als die äußere Amplitude abklingen.

Der Effekt bei gleichzeitigem Auftreten von Magnetostriktionsschwingungen. Bei der mechanischen Torsionsfrequenz von 62,5 Hertz lag die Frequenz der Längsschwingungen des mechanischen Systems bei etwa 1000 Hertz. Es traten daher bei Magnetisierungsfrequenzen von 250 und 500 Hertz neben den Torsionsschwingungen von 62,5 Hertz noch Magnetostriktionsschwingungen von etwa 1000 Hertz auf, die sich durch kräftige akustische Ausstrahlung bemerkbar machten und deren Tonhöhe mit einer Stimmgabel verglichen wurde. Es wurde untersucht, ob diese Magnetostriktionsschwingungen einen merkbaren Einfluß auf den Effekt haben. Es ergab sich eine Verkleinerung der Anschwingzeit und eine Zunahme der maximalen Amplitude des Effekts in der Nähe von 250 Hertz, wie aus Fig. 9 hervorgeht.

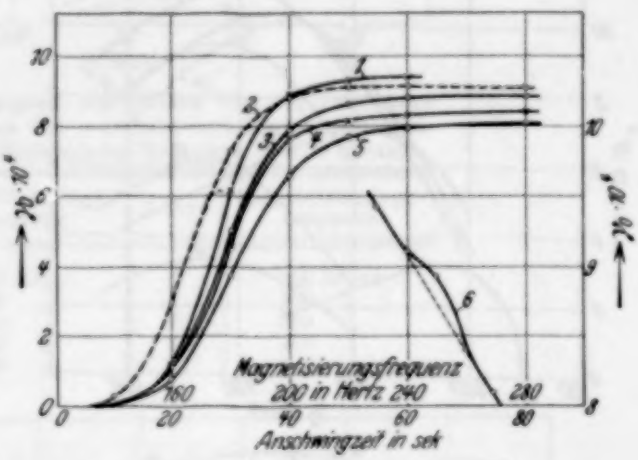


Fig. 9.
Anschwingkurven (1 bis 5) und Frequenzkurve (6) in der Nähe des Magnetostriktionstones (etwa 1000 Hertz). Mechanische Frequenz: 62,5 Hertz; $\mathfrak{H}_{max} = 310$ Gauß.

Kurve	Magnetisierungsfrequenz	Kurve	Magnetisierungsfrequenz
1	230 Hertz	4	260 Hertz
2	240 „	5	270 „
3	250 „		

Nach Bestimmung der Kurve 6 in Fig. 7 wurde versucht, den Stab ohne die Masse *t*, also lediglich mit dem Einspannkopf als Trägheitsmoment zu Schwingungen zu bringen. Bis zu einer Magnetisierungsfrequenz von 1200 Hertz trat keine Erregung ein. Das war nicht verwunderlich, denn eine nachträgliche annähernde Berechnung ergab, daß die Eigenfrequenz unter diesen Umständen größer als 2000 Hertz sein würde. Bei diesen Versuchen war die Erwärmung des Stabes leider so groß, daß eine zeitweilige Erniedrigung der Dämpfung eintrat, die allerdings nach einigen Tagen und wiederholter Schwingungsbeanspruchung langsam wieder ver-

schwand. Gleichzeitig war durch diesen Temperatureinfluß der absolute Betrag des Effekts verkleinert worden. Diese Änderung blieb jedoch im Gegensatz zu den Dämpfungsänderungen auch nach längerer Zeit bestehen. Dies ist der Grund, warum bei den folgenden Untersuchungen, die mit dem gleichen Stabe Nr. 3 ausgeführt wurden, der absolute Betrag des Effekts etwas kleiner ausgefallen ist.

Abhängigkeit des Effekts von der Feldstärke des magnetischen Wechselfeldes. Bei weiteren Versuchen stellte sich ferner heraus, daß die Abhängigkeit von der Feldstärke für verschiedene Magnetisierungsfrequenzen außerordentlich verschieden ist, es wurde daher für zum Teil gleiche mechanische Frequenzen wie oben der Effekt noch einmal zugleich in seiner Abhängigkeit von der Feldstärke für eine Reihe von magnetischen Frequenzen bestimmt. Für die mechanischen Eigenfrequenzen 42,5 und 133 Hertz ist das Ergebnis in den Fig. 10 und 11 dargestellt. Danach ist für höhere magnetische Frequenzen das Maximum erst bei wesentlich stärkeren Feldstärken erreicht als bei kleineren. Es scheint auch die bereits ausgesprochene Vermutung, daß für die Abnahme in stärkeren Feldern die stärkere Erwärmung verantwortlich ist, nicht erfüllt zu sein, sondern die Abnahme scheint eine tatsächliche Eigenschaft des Effekts zu sein. In Fig. 12 ist die Feldstärke, für die das Maximum des Effekts erreicht wird, als Funktion der Magnetisierungsfrequenzen für alle angewandten mechanischen Eigenfrequenzen dargestellt. Wenn man nun nach dem Gesamtergebnis als Frequenzkurven des Effekts die für jede magnetische Frequenz erreichten maximalen Werte einzeichnet, so erhält man Fig. 13. Die Werte für 310 Gauß sind für diese Versuchsreihe ebenfalls gestrichelt eingezeichnet, sie stimmen qualitativ mit dem bereits früher gewonnenen Ergebnis überein.

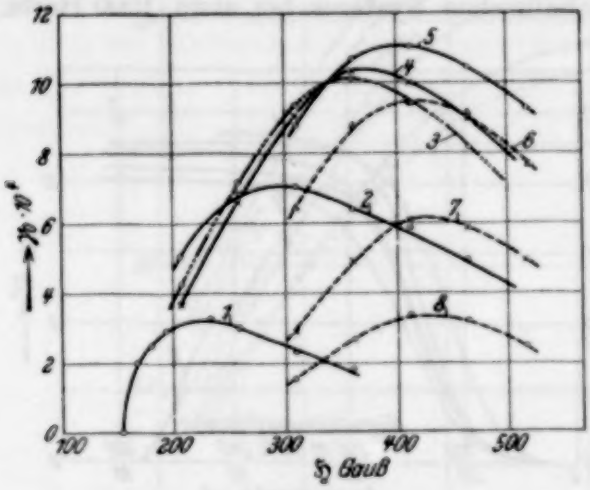


Fig. 10.
Abhängigkeit des Effekts von der Feldstärke des Wechselfeldes bei verschiedenen Magnetisierungsfrequenzen. (Mechanische Frequenz: 133 Hertz.)

Kurve	Magnetisierungsfrequenz	Kurve	Magnetisierungsfrequenz
1	150 Hertz	5	300 Hertz
2	180 „	6	400 „
3	230 „	7	500 „
4	250 „	8	600 „

Die Erklärung für den quantitativen Unterschied ist im vorigen Abschnitt gegeben worden. Nach Fig. 13 ist ein Maximum des Effekts bei einer mechanischen Frequenz zwischen 133 und 394 Hertz vorhanden.

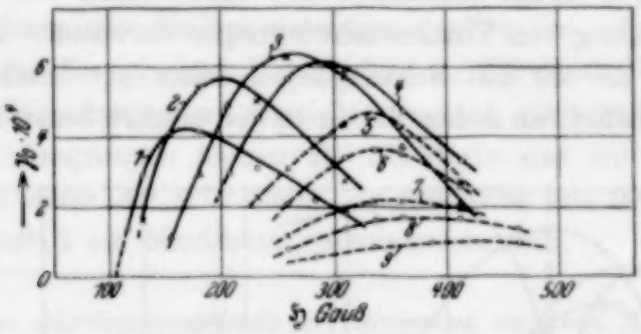


Fig. 11. Abhängigkeit des Effekts von der Feldstärke des Wechselfeldes bei verschiedenen Magnetisierungsfrequenzen. (Mechanische Frequenz = 42,5 Hertz.)

Kurve	Magnetisierungsfrequenz	Kurve	Magnetisierungsfrequenz
1	80 Hertz	6	250 Hertz
2	100 „	7	300 „
3	150 „	8	350 „
4	180 „	9	450 „
5	220 „		

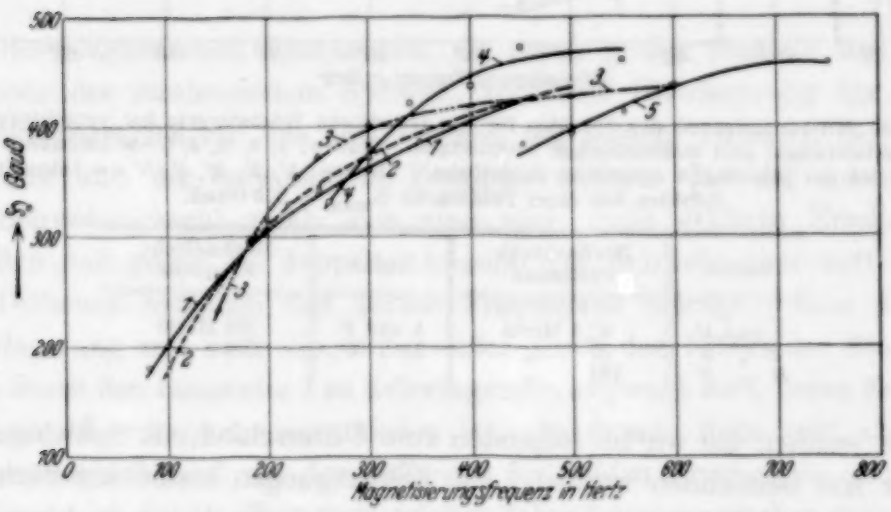


Fig. 12. Die Magnetisierungsfeldstärke als Funktion der Magnetisierungsfrequenz für verschiedene mechanische Frequenzen.

Kurve	Mechanische Frequenz	Kurve	Mechanische Frequenz
1	42,5 Hertz	4	252 Hertz
2	80 „	5	394 „
3	133 „		

Torsionsschwingungen bei Resonanz zwischen dem magnetischen Wechselfeld und der mechanischen Eigenfrequenz. Während bei allen vorhergehenden

Versuchen die Magnetisierungsfrequenz größer war als die Eigenfrequenz, soll im folgenden noch kurz eine Anregung der Torsionsschwingungen mit Hilfe eines resonierenden longitudinalen Wechselfeldes erwähnt werden. Diese Anregung ist nicht unbekannt und wurde schon von verschiedenen Seiten zur Erregung von Torsionsschwingungen verwandt. Diese Art von Schwingungen, die wir mit Schwingungen erster Art bezeichnen wollen, ist grundverschieden von denen, die durch den beschriebenen Effekt hervor-

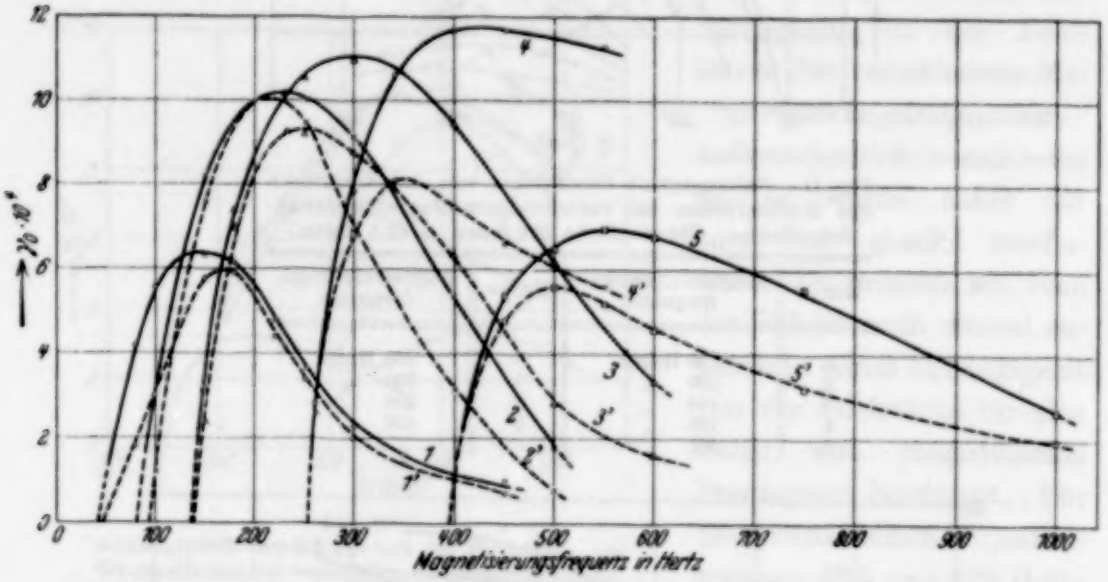


Fig. 13. Frequenzkurven des Effektes für die jeweiligen Höchstwerte bei verschiedenen Magnetisierungs- und mechanischen Frequenzen. Kurve: 1, 2, 3, 4, 5 → Intensität des Effektes bei der jeweiligen optimalen Feldstärke. Kurve: 1′, 2′, 3′, 4′, 5′ → Intensität des Effektes bei einer Feldstärke $\mathfrak{H}_{max} = 310$ Gauß.

Kurve	Mechanische Frequenz	Kurve	Mechanische Frequenz
1 und 1′	42,5 Hertz	4 und 4′	252 Hertz
2 „ 2′	80 „	5 „ 5′	394 „
3 „ 3′	133 „		

gerufen werden, die wir im folgenden zum Unterschied mit Schwingungen zweiter Art bezeichnen werden. Die Schwingungen erster Art verhalten sich so, wie es die Theorie der erzwungenen Schwingungen verlangt, ihre Frequenz stimmt mit der erregenden Kraft, also der des Wechselstromes, überein, und ihre Amplitude wird bestimmt durch die Dämpfung des mechanischen Systems. Diese Schwingungen stellen also an und für sich kein Phänomen dar, obwohl für ihre Erklärung bis heute noch nichts Befriedigendes gegeben worden ist. Es sei noch bemerkt, daß die Schwingungen erster Art auch dann, aber weniger stark, wieder auftreten, wenn die Frequenz des Wechselstromes gleich der doppelten Torsionsfrequenz ist.

Die Versuche zeigten, daß die Amplitude der Schwingungen erster Art noch in viel höherem Maße von der mechanischen Eigenfrequenz abhängt als die Frequenzkurven der Schwingungen zweiter Art; und zwar scheint es, daß die Schwingungen erster Art für die gleiche Frequenz ein Maximum besitzen wie die Schwingungen zweiter Art. In Tabelle 2 sind die Amplituden, die bei einer Feldstärke von 310 Gauß für verschiedene mechanische Eigenfrequenzen erreicht wurden, eingetragen. Für alle mechanischen Frequenzen kleiner als 133 Hertz war die Amplitude der Schwingungen erster Art sehr klein. In der Nähe von 300 Hertz scheint nach der Tabelle 2 ein Maximum vorhanden zu sein.

Tabelle 2. Die Maximalamplitude bei Resonanz zwischen dem magnetischen Wechselfeld und der mechanischen Torsionsfrequenz ($H_{max} = 310$ Gauß).

Mechanische Eigenfrequenz	Maximale Amplitude (Verformung γ_0)
80 Hertz	$0{,}12 \cdot 10^{-4}$
133 „	$1{,}04 \cdot 10^{-4}$
252 „	$10{,}4 \cdot 10^{-4}$
311 „	$11{,}2 \cdot 10^{-4}$
397 „	$9{,}8 \cdot 10^{-4}$

Bei magnetischen Frequenzen, die etwas größer sind als die Eigenfrequenz des mechanischen Systems, tritt eine Überlagerung der beiden Schwingungsarten ein, die sich in einer Schwebung zwischen der Eigenfrequenz und der erzwungenen Frequenz äußert. Bei der Ausmessung der Schwebungszahl ergab sich eine noch nicht erklärte Erscheinung, nämlich daß genau die doppelte Anzahl von Schwebungen auftritt, als die Differenz zwischen den beiden Frequenzen beträgt. Eine ähnliche Überlagerung trat auch ein, wenn außer durch den Effekt der Stab auch noch durch den Generator I zu Schwingungen angeregt wird, deren Frequenz von der Eigenfrequenz verschieden ist. In diesem Falle tritt aber eine Schwebungszahl auf, die der Differenz der beiden Frequenzen entspricht. In Fig. 14 ist das Oszillogramm solcher Schwebungen zwischen dem Effekt bei einer Eigenfrequenz von 80 Hertz und erzwungenen Schwingungen von 100 Hertz wiedergegeben. In der Figur stellt (1) die Amplitude des ungestörten Effekts dar, bei (2) ist eine kleine Amplitude mit 100 Hertz überlagert, die Schwebungszahl beträgt 20 pro Sekunde. Die Amplitude des Effekts wird durch diese Störung, wie ohne weiteres zu sehen ist, erheblich verkleinert. Mit zunehmender Amplitude der erzwungenen Schwingungen wird der Effekt immer kleiner, bei (3) sind die Amplituden der

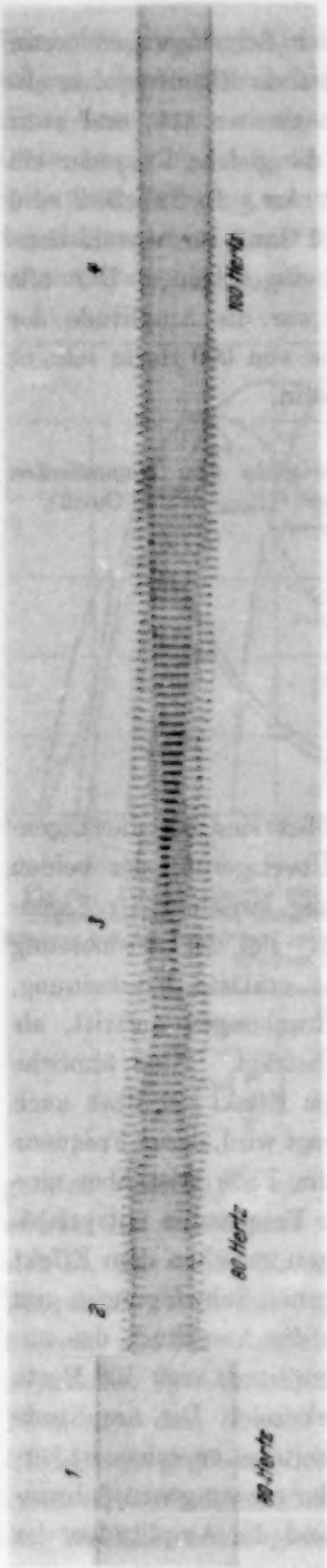


Fig. 14. Schwebungen zwischen dem Effekt bei einer mechanischen Frequenz von 80 Hertz und einer erzwungenen Schwingung von 100 Hertz.

beiden Schwingungen gleich, bei (4) ist der Effekt fast ganz verschwunden, und die Frequenz der Schwingungen beträgt jetzt 100 Hertz.

Der Versuch, eine Resonanzkurve mit Hilfe der Schwingungen erster Art aufzunehmen — was natürlich nur für den Ast der Frequenzen, kleiner als die Eigenfrequenz, möglich ist —, scheiterte daran, daß zum Teil durch die Erwärmung, vielleicht zum Teil aber auch durch die Wechselmagnetisierung überhaupt, die Eigenfrequenz während des Versuchs sinkt. Es konnte so z. B. erreicht werden, daß infolge des Absinkens der Eigenfrequenz bei festgehaltener Wechselstromfrequenz, die einige Hertz kleiner war als die Eigenfrequenz, diese langsam in die Wechselstromfrequenz hinein- und sogar über sie hinausging, so daß die Amplitude bei konstanter Frequenz eine Resonanzkurve durchlief. Bei schnellem Hindurchgehen der Wechselfrequenz durch die Resonanz bleibt die Eigenfrequenz zwar ungefähr erhalten, die erreichte Amplitude stellt in diesem Falle aber nicht die erreichbare Maximalamplitude dar. Zu beobachten war außerdem noch, daß auch in diesem Falle nach Überschreiten der Resonanz die Eigenfrequenz des Systems plötzlich um einen kleinen Betrag fällt, wie am besten mit Hilfe der Schwebungszahl, der genau registrierten Frequenz des Wechselstromes und der Tatsache der doppelten Schwebungszahl, die vorher durch viele Versuche einwandfrei festgestellt worden war, nachgewiesen werden konnte. Da dieser Frequenzabfall mit wachsender magnetischer Frequenz wieder verschwindet, ist es wahr-

scheinlich, daß er nur als eine Folge der Wechselmagnetisierung anzusprechen ist.

Was nun die Erklärungsmöglichkeiten für die Schwingungen zweiter Art anbetrifft, so könnten nach unserer Meinung alle diejenigen Effekte, die eine Torsionsdeformation oder einen Drehimpuls durch longitudinale Magnetisierung zur Folge haben, wie der Wiedemanneffekt bzw. der Einstein-de Haas-Effekt, zum Teil vielleicht eine Erklärung für die Schwingungen erster Art abgeben, weil bei diesen die Frequenz der erzeugten Schwingungen mit der Eigenfrequenz übereinstimmt. Für die Schwingungen zweiter Art aber scheitern diese Erklärungen an der überraschenden Tatsache, daß die Frequenz dieser Schwingungen immer in engen Grenzen gleich der mechanischen Eigenfrequenz bleibt, und zwar völlig unabhängig von der Frequenz der erregenden Kraft, und daß die Frequenz des Wechselstromes, für die der Effekt ein Maximum besitzt, in keiner unmittelbaren Beziehung zur Eigenfrequenz des mechanischen Systems steht. Wir sind daher der Ansicht, daß der Effekt im Wesen des Ferromagnetismus begründet ist und wahrscheinlich neue Aufschlüsse auf diesem Gebiete geben wird.

Erwähnt sei noch, daß das magnetische Erdfeld auf die Entstehung der Schwingungen zweiter Art nicht von ausschlaggebender Bedeutung zu sein scheint, weil zusätzlich, in welcher Richtung auch immer, angebrachte konstante Magnetfelder keinen merklichen Einfluß auf den Effekt ausübten und der Stab auch in jeder Richtung zum Erdfelde mit gleicher Amplitude schwang. Da der Effekt am größten war bei möglichst guter Zentrierung der Spule — bei Schiefstellung um etwa 5^0 gegen die Stabachse wurde der Effekt um etwa 2% kleiner —, scheint die longitudinale Komponente des magnetischen Wechselfeldes der ausschlaggebende Faktor für den Effekt zu sein.

Der Effekt wurde außer an Nickel noch in etwa gleichem Maße an einem vergüteten Chromnickelstahl VCN_{35}[1]) und an dem rostfreien Kruppstahl VIM (Zeiss) in kleinerem Maße festgestellt. Quantitative Untersuchungen an diesen Werkstoffen sind noch im Gange. Die Untersuchung der Werkstoffdämpfung im magnetischen Wechselfelde hat aber gezeigt, daß sich alle Stoffe bezüglich ihrer Dämpfungsänderung qualitativ gleich verhalten, daß die Dämpfungsabnahme in starken Feldern unter gewissen Bedingungen bei allen Stoffen größer ist als die Abnahme im Gleichstromfelde, und daß die Dämpfungsabnahme nur bei den drei angegebenen

[1]) Siehe Werkstoffhandbuch, Stahl und Eisen, Heft 11, S. 4, Düsseldorf 1922.

Stoffen bis zur Erscheinung der negativen Dämpfung geht. Daraus läßt sich schließen, daß der Effekt eine allgemeine Eigenschaft aller ferromagnetischen Stoffe ist, daß er sich bei den meisten Stoffen aber nur durch eine mehr oder weniger starke Entdämpfung des mechanischen Systems bemerkbar macht.

Zusammenfassung. 1. Es wird über einen Effekt berichtet, der darin besteht, daß schwingungsfähige mechanische Gebilde, deren Elastizität aus gewissen ferromagnetischen Stoffen besteht, bei longitudinaler Wechselmagnetisierung zu Torsionsschwingungen in der Eigenfrequenz angeregt werden. Die Amplitude dieser Schwingungen ist dabei nur in weiten Grenzen von der Frequenz des erregenden Wechselfeldes abhängig, und zwar tritt der Effekt erst in Erscheinung, wenn die Frequenz des Wechselfeldes die mechanische Eigenfrequenz überschritten hat, erreicht dann mit zunehmender Frequenz ein Maximum, um dann langsam wieder abzunehmen.

2. Mit zunehmender Homogenität des erregenden Wechselfeldes wird der Effekt bei gleicher maximaler Feldstärke größer, das Maximum des Effekts verschiebt sich dabei gleichzeitig nach höheren magnetischen Frequenzen.

3. Die Anschwingkurven des Effekts wurden bestimmt und festgestellt, daß die Anschwingzeiten um so länger sind, je kleiner der auftretende Effekt ist.

4. Der Effekt erreicht für jede neue Eigenfrequenz erst nach wiederholter Einwirkung einen festen größten Wert.

5. Der Effekt zeigt für eine bestimmte Feldstärke des erzeugenden Wechselfeldes ein Maximum. Der Wert dieser ausgezeichneten Feldstärke ist um so größer, je höher die Magnetisierungsfrequenz ist.

6. Unter der Einwirkung des Effekts wird die Werkstoffdämpfung geändert, und zwar wird sie durch großen Effekt verkleinert und durch kleinen Effekt vergrößert. Diese Dämpfungsänderung verschwindet wieder nach kurzer Erholungspause.

7. Für eine mechanische Eigenfrequenz, die etwa zwischen 133 und 394 Hertz liegt, erreicht der absolute Betrag des Effekts für die günstigste Magnetisierungsfrequenz und die beste Feldstärke ein Maximum.

8. Es werden einige Versuche über das Auftreten von Torsionsschwingungen bei Resonanz zwischen dem magnetischen Wechselfeld und der mechanischen Eigenfrequenz mitgeteilt; diese werden als Schwingungen erster Art bezeichnet, im Gegensatz zu den Schwingungen, die

durch den erwähnten Effekt hervorgerufen werden und die mit Schwingungen zweiter Art bezeichnet werden.

Vorliegende Arbeit wurde durch Unterstützung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ermöglicht, der wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen. Ferner sind wir zu Dank verpflichtet Herrn M. Hempel für freundliche Hilfe bei der Durchführung der Messungen, sowie der Firma Heraeus, Hanau, und der Firma M.-A. N., Nürnberg, für Überlassung von Probematerial, und besonders der Firma Carl Zeiss, Jena, für Unterstützung und bereitwillige Anfertigung von Apparateteilen.

Über Terme des Krypton-Bogenspektrums.

Von **W. Gremmer** in Berlin-Charlottenburg.

(Eingegangen am 23. November 1931.)

Verfasser, der an der Analyse des Kryptonbogenspektrums gearbeitet hat, gibt bekannt, daß die vom Bureau of Standards (Research Paper Nr. 364; Further description and analysis of the first spectrum of Krypton) veröffentlichte Termtabelle des Kryptonbogenspektrums mit den von ihm unabhängig gefundenen Termwerten übereinstimmt bis auf geringe Abweichungen, die diskutiert werden.

Die im Oktoberheft des Bureau of Standards von Meggers, Humphreys und de Bruin veröffentlichte Analyse des Spektrums Krypton I[1]) stimmt im wesentlichen mit einer Analyse überein, die ich in Verfolg meiner Arbeit über Krypton[2]) durchgeführt habe. Ich werde im folgenden die Punkte diskutieren, in welchen ich nach meiner Analyse von der veröffentlichten Termtabelle obiger Verfasser abweiche.

Die Differenz zwischen den von mir und den vom Bureau of Standards angegebenen Termen ist ungefähr $3{,}2\ \mathrm{cm}^{-1}$; dies liegt an den Berechnungen der Seriengrenzen, die sich genau um denselben Betrag unterscheiden. Ich gebe im folgenden die Terme so an, daß sie direkt in die vom Bureau of Standards gegebene Termtabelle passen.

Der Term $8\,s_4 = 1374{,}03$ ist bei mir $8\,s_4 = 1378{,}28$, denn außer der Linie

2	5197,75	19233,74	$2\,p_9 - 8\,s_5$

ist noch vorhanden die Linie

1	5198,97	19229,24	$2\,p_8 - 8\,s_4$

Den Term $2\,s_3 = 8393{,}31$ habe ich ersetzt durch $2\,s_3 = 8241{,}50$, denn der Term wird bei Meggers nur gestützt durch die Linie

100	7486,850	13353,08	$2\,p_9 - 3\,s_5$; $2\,p_{10} - 2\,s_3$

Ich deute diese Linie 7486,85 nur als $2\,p_9 - 3\,s_5$, stütze jedoch den Term $2\,s_3 = 8241{,}50$ auf folgende auch von Meggers angegebene Linien

2	7402,78	13504,72	$2\,p_{10} - 2\,s_3$
3	8537,95	11709,19	$2\,p_7 - 2\,s_3$

Die letzte Linie wird von Meggers als $2\,p_4 - 4\,s_1''''$ gedeutet. Ich halte die angegebenen Terme $4\,s_1'''' = 3609{,}76$ und $4\,s_1''' = 2884{,}61$ für sehr

---

[1]) W. F. Meggers, C. J. Humphreys u. T. L. de Bruin, Bur. of Stand. Journ. of Res. **3**. Nr. 89, 1929; **7**. Nr. 364, 1931.

[2]) W. Gremmer, ZS. f. Phys. **54**, 215, 1929.

fraglich; die Anzahl der Kombinationen mit den 2 p-Termen ist zu gering. So deute ich auch:

5	8272,30	12085,21	$2\,p_6 - 4\,d_1'$ (nicht $2\,p_2 - 4\,s_1'''$),
4	7741,37	12914,06	$2\,p_9 - 4\,d_1'$,

dann wird der Term $4\,d_1' = 9213{,}47$ ersetzt durch $4\,d_1' = 7706{,}40$. Dieser Term 7706,40 bildet dann mit seinen Folgetermen $n\,d_1'$ eine nahezu gleichmäßige Termfolge, die analog den Termen $n\,d_4$ mit derselben inneren Quantenzahl 3 verläuft. Für die gestrichenen s_1-Terme habe ich 7768,55, 9213,57, 9472,21, ebenso 2811,64 und 2792,82.

Die einzelne Zuordnung dieser Terme, wie sie Meggers gibt, ist mir nicht sicher genug. Über den weiteren Term 9648,50 kann ich nichts aussagen, weil die schwache ultrarote Linie

1	9856,19	10143,13	$2\,p_6 - 3\,s_1'''$

nicht auf meinen Platten ist.

Ich habe die Terme $7\,d_6 = 2624{,}55$ und $7\,d_5 = 2579{,}23$ vertauscht, also $7\,d_6 = 2579{,}23$ und $7\,d_5 = 2624{,}55$, denn der Term 2624,55 kombiniert unter anderen mit den Termen $2\,p_5$ und $2\,p_6$, also mit Termen von der inneren Quantenzahl 0 und 2. Dann muß ein solcher Term selber die innere Quantenzahl 1 haben und kann nur als $7\,d_5$-Term gedeutet werden, denn die d_5-Terme haben die innere Quantenzahl 1. Andererseits kombiniert der Term 2579,23 nur mit $2\,p_{10}$ $(j = 1)$ und $2\,p_7$ $(j = 1)$; hat also die innere Quantenzahl Null und ist dann als $7\,d_6 = 2579{,}23$ zu deuten.

Der Term 1867,81 ist als $8\,d_3$- und als $8\,d_4$-Term einzureihen. Deutet man nämlich die Linie 10 5334,78 18739,72 nur als $2\,p_8 - 8\,d_3$, so ist sie letztes Glied dieser Serie und kann unmöglich so stark an Intensität sein. Dies ist nur erklärlich, wenn man diese Linie zugleich als $2\,p_8 - 8\,d_4$ deutet; es folgen dann auf dieses Glied noch drei weitere Serienglieder.

Für den Term $8\,d_2 = 1810{,}54$ habe ich gesetzt 1698,72; doch ist dieser Term sehr fraglich. Er stützt sich auf zwei Linien, die Geister sein könnten:

Geist 12 von 5570:	0	5477,48	18251,50	$2\,p_7 - 8\,d_2$,
Geist 4 von 5870:	1	5838 28	17123,60	$2\,p_5 - 8\,d_2$.

Ich habe noch den Term $12\,d_4' = 815{,}16$ bestimmen können. Er stützt sich auf die Linie

1	5047,74	19805,34	$2\,p_9 - 12\,d_4'$.

Ferner sind noch auf meinen Platten vorhanden die Linien:

1	5431,92	18404,60	$2\,p_8 - 8\,s_5$
1	8477,18	11793,14	$2\,p_6 - 4\,d_4$
0	5372,57	18607,92	$2\,p_6 - 10\,d_3$
1	5414,42	18464,04	$2\,p_7 - 9\,d_5$

Der Term 13267 als $3\,d_5$-Term ließe sich auch als $3\,d_2$-Term deuten. 13023 als $2\,s_4$-Term ist wohl richtig. Nicht ganz sicher ist 9113,13 als $4\,d_5$-Term; der Term ist für seine Folgeterme zu groß. Die Deutung von $3\,d'_4 = 8284{,}33$ ist sehr wahrscheinlich. Sie stützt sich auf

	30	8104,02	12336,17	$2\,p_9 - 4\,d'_1$
neben				
	200	8104,366	12335,64	$1\,s_5 - 2\,p_8$

Hier sei erwähnt, daß schon im Tätigkeitsbericht der Reichsanstalt 1927, S. 14 steht: „Bei der Linie 8104 wurde nur ein Trabant gefunden".

Bei der Vergleichung der Kombinationen der Kryptonlinien zwischen Meggers und mir sind mir einige Druckfehler aufgefallen, die ich berichtigen möchte:

1	7615,64	13127,27	nicht	$2\,p_4 - 4\,s''_1$,	sondern	?
20	6576,42	15201,65	„	$2\,p_7 - 4\,s_5$	„	$2\,p_6 - 4\,s_5$
1	6103,86	16378,55	„	$2\,p_6 - 6\,d_5$	„	$2\,p_7 - 6\,d_5$
15	6035,82	16563,18	„	$2\,p_8 - 6\,d''_1$	„	$2\,p_7 - 6\,d''_1$
10	5783,89	17284,62	„	$2\,p_9 - 6\,d_1$	„	$2\,p_9 - 6\,d'_1$
$4h$	4861,31	20564,86	ist Wasserstoff			

An uneingeordneten Linien kommen auf meinen Platten folgende vor:

M 0	9351,93	10690,05	1	7405,99	13498,89
1	8805,81	11353,02	*M* 3	7366,92	13570,47
M 3	8780,42	11385,85	1	7361,43	13580,55
M 2	8755,18	11418,68	*M* 3	7301,24	13692,54
0	8726,58	11456,11	2	7268,08	13755,01
0	8673,48	11526,24	1	7208,87	13867,98
1	8624,78	11591,32	*M* 3	7200,57	13883,97
M 2	8605,73	11616,98	*M* 3	7180,48	13922,82
2	8593,15	11634,98	*M* 3	7089,46	14101,55
M 2	8569,01	11666,75	1	7086,33	14107,78
2	8470,00	11803,13	0	7077,36	14125,65
3	8409,24	11888,41	*M* 3	6992,99	14296,09
M 2	8228,89	12148,98	*M* 2	6935,18	14415,27
M 4	8218,38	12164,50	1	6764,47	14779,04
M 1	8133,03	12292,17	1	5841,54	17114,04
1	8040,48	12433,66	2	5775,57	17309,52
0	8033,49	12444,48	*M* 1	5476,56	18254,58
M 2	7840,01	12751,58	0	5364,95	18634 33
M 1	7830,17	12767,62	*M* 1	5337,69	18729,50
M 2	7772,29	12862,67	1	5336,92	18732,20
0	7765,79	12873,44	*M* 1	5290,71	18895,81
M 1	7652,14	13064,63	*M* 1	5231,95	19108,02
M 3	7464,92	13392,31	*M* 2	5109,74	19565,03

Die mit *M* bezeichneten Linien sind auch von Meggers, Humphreys und de Bruin beobachtet.

Charlottenburg, November 1931.

Einfluß von Fremdzusätzen auf die Kohäsionsgrenzen und die ultramikroskopische Solbildung synthetischer Steinsalzkristalle.

I. KCl, $CaCl_2$, $BaCl_2$.

Von **Alfred Edner** in Halle (Saale).

Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 14. November 1931.)

Der Einfluß der Kristallisationsbedingungen auf die Kohäsionsgrenzen und ultramikroskopischen Eigenschaften reinster NaCl-Schmelzflußkristalle wird eingehend untersucht und die Definition eines als Vergleichsbasis für zusatzhaltige Kristalle geeigneten „Grundkristalls" festgelegt. Die Grenzschubspannung der verschiedenen Rhombendodekaeder-Gleitsysteme des Grundkristalls hängt von der individuellen Lage zur Wachstumsrichtung des letzteren ab, ferner von seiner Wärmevergangenheit und dem Beimengungsgehalt. Der Reißvorgang wird durch die vorangegangene Translation maßgebend beeinflußt und ist als zeitlicher Vorgang aufzufassen. Die Streckgrenze (Beginn deutlicher Translation) ist demgemäß als die eigentliche mechanische Konstante des Steinsalzkristalls anzusehen, wogegen der Zerreißgrenze nur sekundäre Bedeutung zukommt. — Die mit Zusätzen hergestellten Kristalle zeigen mindestens für nicht allzu große Zusatzmengen einen linearen Anstieg von Streckgrenze und Zerreißfestigkeit mit der Schmelzzusatzkonzentration. $CaCl_2$ und $BaCl_2$ ergeben bereits bei 0,002 Molprozent erhebliche Wirkung, KCl erst in zehnmal größerer Konzentration. Unter den Zusätzen liefert nur $BaCl_2$ Ultramikronen, von deren Erscheinen an keine weiteren Festigkeitszunahmen auftreten. Mit ansteigender Fremdstoffmenge nehmen die Reiß- und Spaltflächen das Aussehen der Bruchflächen „amorpher" Körper an, wobei die Größe der „Spiegel" abnimmt. — Aus der Analyse des sehr reinen Grundmaterials folgt, daß die Kohäsionsgrenzen des Grundkristalls noch merklich höher als jene des absolut reinen NaCl-Kristalls gelegen sein müssen. Eine Schätzung der letzteren wird durch Untersuchung der Wirkung weiterer Zusatzstoffe ermöglicht werden können.

I. Einleitung.

§ 1. Die Untersuchung der Kohäsionsgrenzen natürlicher Steinsalz-, Sylvin- und Flußspatkristalle von verschiedener Herkunft und Wärmevergangenheit hat einen deutlichen Einfluß der darin enthaltenen Fremdbeimengungen ergeben[1]). Als Stichprobe war daraufhin der künstliche Einbau einer sehr geringen Menge $PbCl_2$ in einen aus der Schmelze gezogenen Steinsalzkristall vorgenommen worden; es zeigte sich in der Tat eine beträchtliche Erhöhung der Zerreißfestigkeit gegenüber dem zusatzfreien Kristallmaterial[2]). In Anbetracht der Stärke solcher Einflüsse sind Ver-

[1]) A. Smekal, Phys. ZS. **31**, 229, 1930; F. Blank, ZS. f. Phys. **61**, 727, 1930 (NaCl); W. Schütze, erscheint in der ZS. f. Phys. (KCl); E. Rexer, ZS. f. Krist. **78**, 251, 1931 (CaF_2).

[2]) F. Blank u. A. Smekal, Naturwiss. **18**, 306, 1930.

gleiche zwischen den Kohäsionsdaten selbst chemisch nahe verwandter Stoffe als fragwürdig anzusehen, solange das Ausmaß und die spezifischen Wirkungen der in ihnen enthaltenen Beimengungen unbekannt sind. Selbst chemisch reinste Substanzen enthalten Fremdatome verschiedenster Art, deren Mengen noch hinreichend sein könnten, einen Einfluß auf die Zahlenwerte der Kohäsionsgrenzen auszuüben. Wenn solche Beimengungen zu ultramikroskopischer Solbildung im Kristall Veranlassung geben, dann kann nicht nur ihr Vorhandensein, sondern auch ihre räumliche Verteilung optisch verhältnismäßig bequem verfolgt werden[1]).

Die systematische Untersuchung des Einflusses von Beimengungen auf die Kohäsionsgrenzen und die ultramikroskopische Solbildung wird in der vorliegenden Arbeit an dem Spezialfall des Steinsalzes in Angriff genommen. Die Kristalle wurden aus dem Schmelzflusse hergestellt. Als Vertreter eines mit NaCl in hoher Temperatur lückenlos mischbaren Zusatzes wurde KCl gewählt, als daselbst nur teilweise bzw. gar nicht mischbare Zusätze $CaCl_2$ bzw. $BaCl_2$. Die beiden erstangeführten Stoffe zählen überdies zu den geringen, im Ausgangsmaterial nachgewiesenen Beimengungen. Eine Vervollständigung der vorliegenden Untersuchung hinsichtlich der übrigen Beimengungen des Grundmaterials wird eine Aussage über die Kohäsionsgrenzen des absolut reinen NaCl-Kristalls ermöglichen lassen.

II. Zusatzfreie Schmelzflußkristalle.

§ 2. Ausgangsmaterial, Festigkeitsversuch, Teilchenzählung. Als Ausgangsmaterial für die Kristallherstellung diente reinstes NaCl mit Analysenschein von de Haen, das die Fabrikationsnummer 186 trug. Nach Angabe der Analysenscheine enthielt das sehr feinkörnige Salz die in der Tabelle 1 zusammengestellten Verunreinigungen. Bei einem später bezogenen Teil des Salzes mit der Fabrikationsnummer 186 fehlten Angaben über Bromide und Nitrate, dafür waren mehr Kaliumsalze und Jodide aufgeführt (ältere Analyse). Eine Verschiedenheit der Kristalle aus diesen Präparaten konnte nicht festgestellt werden, es handelt sich um verschiedene Analysen, jedoch identisches Material. Einige besonders gekennzeichnete Versuche wurden mit reinstem de Haen-NaCl der Fabrikationsnummer 196 angestellt, das erst kurz vor Abschluß der Versuche erhältlich war[2]). Der Analysenschein blieb dem des zuerst bezogenen Salzes 186 gleich, das Salz war jedoch grobkristallin und die daraus hergestellten Kristalle zeigten

[1]) Siehe R. Matthäi, ZS. f. Phys. **68**, 85, 1931.

[2]) Der Firma E. de Haen (Seelze bei Hannover) sei auch an dieser Stelle für verständnisvolles Entgegenkommen bestens gedankt.

Tabelle 1. Analysen des benutzten NaCl-Ausgangsmaterials von de Haen.

Beimengungen in Gewichtsprozenten	Fabrikationsnummer		
	186 (früher)	186 (später)	196
Wasserunlösliche Substanz	0,005	0,005	0,005
H_2S-Metalle	0,000 1	0,000 1	0,000 1
Eisensalze als Fe	0,000 1	0,000 1	0,000 1
Calciumsalze als Ca	0,005	0,005	0,005
Magnesiumsalze als Mg	0,001	0,001	0,001
Kaliumsalze als K	0,02	0,01	0,01
Ammoniumsalze als NH_4	0,001	0,001	0,001
Jodide als J	0,008	0,001	0,001
Sulfate als SO_4	0,002	0,002	0,002
Bromide als Br	0	0,003	0,003
Nitrate als NO_3	0	0,001	0,001
Arsenate als AsO_4	0,000 01	0,000 01	0,000 01
Beschaffenheit	feinkristallin	feinkristallin	grobkristallin

merkliche Unterschiede (§ 4, Tabelle 2), die eine größere Reinheit des Präparates 196 wahrscheinlich machen (vgl. § 7).

Die Kristalle (Fig. 1) wurden nach dem bekannten Ziehverfahren von Kyropoulos hergestellt. In der Regel lag eine Würfelebene horizontal, d. h. senkrecht zur Ziehrichtung. Die Lage der durch Spalten gewonnenen Plättchen oder Stäbchen war demnach entweder parallel oder senkrecht zur Wachstumsrichtung des Kristalls.

Fig. 1. NaCl-Schmelzflußkristall (3/4 natürl. Größe).

Die Zerreißversuche erfolgten in bekannter Weise[1]) erschütterungs- und knickfrei mit stetiger, möglichst gleichförmiger Belastungssteigerung ($\sim 2\,g/mm^2\,sec$) an Würfelspaltstäbchen, d. h. *für Zug senkrecht zu einer Würfelebene*. Bestimmt wurde a) als *Streckgrenze S* die Spannung, bei welcher die ersten Translationsstreifen auf den spiegelnden Seitenflächen der Stäbchen sichtbar wurden, b) als *Zerreißgrenze Z* oder Zugfestigkeit die Zerreißspannung. Im allgemeinen wurden Querschnitte von etwa 5 bis 7 mm^2 benutzt[2]).

Die ultramikroskopischen Teilchenzählungen wurden mittels eines Spaltultramikroskops bei 220facher Vergrößerung vorgenommen, das

[1]) F. Blank, a. a. O.

[2]) An Kristallen mit niedriger Zerreißgrenze wurden gelegentlich Anzeichen gefunden für die Möglichkeit einer Zunahme der Zerreißgrenze mit abnehmendem Stäbchenquerschnitt.

rechteckige Zählfeld war von der Größe $7{,}15 \cdot 10^{-3}$ mm² [1]). Die Zählungen wurden an 100 verschiedenen Raumstellen des hierzu benutzten Kristalltäfelchens vorgenommen; die im folgenden angegebenen *Teilchenzahlen N* geben die Summe der Teilchen für diese 100 Zählungen an, bezogen auf die Zählfläche.

§ 3. Einfluß der Kristallisationsbedingungen. a) Lage der Prüfstäbchen. Wie bereits bemerkt, waren die Würfelspaltstäbchen vorwiegend parallel oder senkrecht zur Wachstumsrichtung (= negative Ziehrichtung *c*) der Schmelzflußkristalle orientiert (Fig. 2). Systematische Zugversuche an horizontal ($\perp c$) gespaltenen Zerreißstäbchen (Fig. 2a) eines größeren Kristalls (Höhe 42 mm, größte Breite 19 mm) zeigten einen starken Anstieg der Streckgrenze *S* und Zerreißgrenze *Z* mit zunehmendem Abstand von den obersten, beim Wachstum zuerst gebildeten Kristallteilen (Fig. 3).

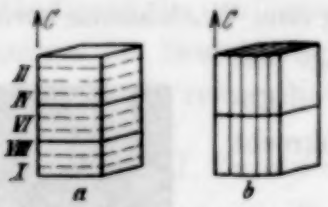


Fig. 2.
Zerlegung der Versuchskristalle in Spaltplättchen.
C = Ziehrichtung bei der Kristallherstellung.

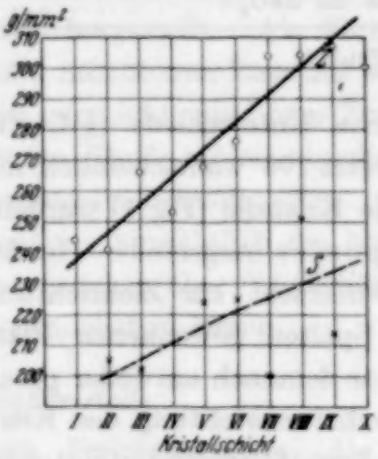


Fig. 3.
Abhängigkeit der Zerreißfestigkeit *Z* und Streckgrenze *S* des NaCl-Schmelzflußkristalls von der Schichtnummer (Fig. 2a).

Die Ultramikronenzahl *N* war in den tieferen Schichten merklich höher als in den oberen (z. B. 205 bzw. 145), nur unmittelbar an der Anwachsstelle des Kristalls an dem zum Ziehen benutzten Kühlrohr waren erheblich mehr (235) Ultramikronen vorhanden; die letzteren stellen jedenfalls ein Pt-Sol dar, dessen Bildung durch geringe Lösung des Kühlermaterials in den benachbarten Kristallteilen ermöglicht worden ist. Vertikal gespaltene Stäbchen ($\| c$) des gleichen Kristalls (Fig. 2b) rissen im Gegensatz zu den horizontal gespaltenen nahezu stets im oberen Drittel ihrer Länge und zeigten dabei praktisch die gleichen Kohäsionswerte wie die horizontalen Stäbchen der entsprechenden Höhenlage.

[1]) R. Matthäi, a. a. O.

Der Anstieg der Ultramikronenanzahl mit der Tiefe bedeutet eine Zunahme der in den tieferen Kristallschichten enthaltenen Beimengungen. Die gleichsinnige Zunahme der Kohäsionsziffern spricht demnach für *Schub- bzw. Reißverfestigung des Kristallmaterials durch Fremdstoffe.* Allerdings ist noch zu beachten, daß die oberen, zuerst gebildeten Kristallschichten längere Zeit hindurch auf hoher Temperatur verweilen als die tieferen, später entstandenen, so daß auch Unterschiede in der Wärmevergangenheit vorhanden sind. Die hierzu angestellten Temperversuche ergaben jedoch, daß die *Unterschiede* zwischen den oberen und den unteren Kristallschichten sowohl hinsichtlich der Kohäsionswerte als der Ultramikronenanzahlen auf diesem Wege nicht zu beseitigen sind.

Aus den Versuchen ergibt sich, daß die 1 bis 1,5 cm unterhalb der Anwachsstelle des Kristalls gelegenen Kristallschichten die geringsten Ultramikronenanzahlen aufweisen und hier die reinsten Kristallteile mit geringster Schub- und Reißverfestigung (durch Beimengungen) vorliegen. Auf Grund dieser Feststellungen wurden für alle weiteren Festigkeitsversuche und Ultramikronenzählungen nur Spaltstücke dieser ausgezeichneten Beschaffenheit benutzt.

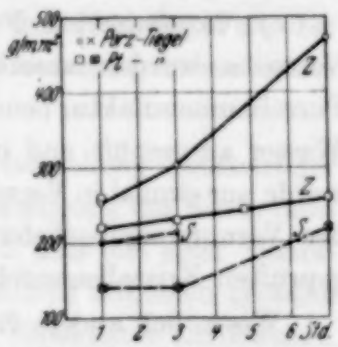


Fig. 4.
Abhängigkeit der Zerreißfestigkeit Z und Streckgrenze S von der Schmelzdauer für NaCl-Kristalle aus Porzellan- und Platintiegeln

b) Schmelzdauer. Die Zunahme der Fremdstoffmenge mit der Dauer des Kristallisationsvorganges kann entweder auf einer *Selbstreinigung der Kristalle*, d. h. Anreicherung der einmal vorhandenen Beimengungen in der Restschmelze, beruhen oder auf einer fortschreitenden Verunreinigung der Schmelze mit in Lösung gehendem Tiegelmaterial[1]). Von Koch ist bereits festgestellt worden, daß Fremdzusätze zum Schmelzgut nur zu einem Bruchteil (5 bis 50%) in den Kristall eingebaut werden[2]), so daß Selbstreinigung bei Schmelzflußkristallen tatsächlich in erheblichem Maße vorhanden und daher auch für die im Ausgangsmaterial enthaltenen Beimengungen anzunehmen ist. Die Möglichkeit einer fortschreitenden

[1]) Die bei den Versuchen von Blank (a. a. O.) noch vorhandene Gefahr einer zunehmenden Verunreinigung der Schmelze durch Korrosionsprodukte eines nicht platinierten kupfernen Kühlrohransatzes war bei uns von vornherein beseitigt und der den Schmelztiegel enthaltende vertikale elektrische Röhrenofen dauernd mit einer durchlochten Quarzplatte abgeschlossen.

[2]) W. Koch, ZS. f. Phys. **57**, 638, 1929; vgl. auch H. Fromherz u. W. Menschick, ZS. f. phys. Chem. (B) **3**, 1, 1929; H. Fromherz, ZS. f. Phys. **68**, 233, 1931.

Verunreinigung der Schmelze mit Tiegelmaterial haben wir durch Versuche geprüft, bei welchen die Schmelzdauer vor dem Beginn des Kristallziehens verändert wurde. Dem gefundenen Anstieg der Streckgrenze S und Zerreißfestigkeit Z (Fig. 4) geht eine entsprechende Steigerung der Ultramikronenzahl parallel, so daß eine Vermehrung der Schmelzverunreinigungen als Ursache dieser Zunahmen sichersteht. Bei dem Versuche, den Effekt der Fig. 3 *allein* auf derartige Einflüsse zurückzuführen, scheint nach den verfügbaren Daten eine genügende Übereinstimmung nicht möglich zu sein, so daß auch hierin ein Hinweis auf eine Selbstreinigung der wachsenden Kristalle erblickt werden kann.

Für die Herstellung des Kristallmaterials der eigentlichen Versuche ergab sich aus dem Gesagten die Notwendigkeit, möglichst kurze Schmelzdauern (etwa 10 Min.) anzuwenden.

c) Tiegelmaterial. Für die Kristallherstellung der bisher besprochenen Versuche wurden ausschließlich *unglasierte Porzellantiegel* der Berliner Porzellanmanufaktur benutzt, die vor dem Gebrauch mit kaltem destillierten Wasser ausgespült und im Exsikkator getrocknet wurden[1]); jeder Tiegel wurde nur einmal in Verwendung genommen, Verschiedenheiten hinsichtlich der Verunreinigungslieferung konnten innerhalb der Meßgenauigkeit der geprüften Kristalleigenschaften nicht bemerkt werden.

Wesentlich andere Erfahrungen ergaben sich bei der Benutzung eines *Platin*tiegels. Die Zunahme der Kohäsionsgrenzen der Schmelzflußkristalle mit wachsender Schmelzdauer ist gegenüber den Porzellantiegelkristallen verhältnismäßig gering (Fig. 4), hingegen findet ein merklicher, ziemlich ungleichmäßiger Angriff des Platins durch die Schmelze statt, der die Ausbildung zahlreicher charakteristischer Solteilchen in den Kristallen zur Folge hat. Die mangelhafte Reproduzierbarkeit der Teilchen nach Zahl und Größenverteilung, wie auch die Größe ihrer Anzahl sprechen gegen eine merkliche Einflußnahme der Solteilchen auf die Festigkeitseigenschaften. Die starken Schwankungen der Teilchenzahlen sind ein Anzeichen dafür, daß Platintiegelkristalle kein genügend gleichmäßiges Versuchsmaterial darstellen; sie wurden daher für endgültige Versuche nicht herangezogen.

Gasdichte *Aluminiumoxyd*tiegel aus dem Siemens-Forschungslaboratorium gaben Kristalle mit ähnlichen Festigkeitswerten wie die Porzellantiegel, jedoch größere Streuung der Versuchswerte. Die Ultramikronenzahlen waren etwa um 60% höher, die Verteilung der Ultramikronen im

[1]) Längeres Auskochen der Tiegel brachte keinerlei Änderung.

Kristall relativ ungleichmäßig. Sofern die (sicherheitshalber stets in einem Porzellantiegel verwendeten) Tiegel nicht bereits nach dem ersten Versuch unbrauchbar wurden, gaben sie eine fortschreitende Abnahme der Teilchenzahlen, deren Endwert indes noch immer beträchtlich über den Teilchenzahlen der Porzellantiegelkristalle gelegen war. Ebenso hat die versuchsweise Benutzung von (undichten, gleichfalls in Porzellantiegeln befindlichen) *Zirkonoxyd*tiegeln der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt keine Vorteile gezeigt. Für alle im folgenden besprochenen Ergebnisse wurden demgemäß Porzellantiegelkristalle angewendet.

d) Ziehgeschwindigkeit. Die unter a) bis c) besprochenen Beimengungseffekte würden ein möglichst rasches Ziehen der Kristalle nahelegen, nur die Selbstreinigung der Kristalle erfordert Zeit und könnte dadurch beeinträchtigt werden. Die in der vorliegenden Arbeit benutzten Ziehgeschwindigkeiten von 0,2 und 0,5 mm/min dürften in der Nachbarschaft der optimalen Geschwindigkeit liegen, nachdem die Versuchsergebnisse innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmten.

e) Abkühlung und Aufbewahrung. Zur Sicherstellung gleichartiger Wärmevergangenheit wurden die Kristalle nach Beendigung des Wachstums und gleichzeitigem Abschalten des Heizstromes in dem mit einer Quarzplatte bedeckten elektrischen Ofen 4 Stunden hindurch abkühlen gelassen und hierauf bis zur endgültigen Verwendung im Exsikkator aufbewahrt. Ein Einfluß der Abkühlungsdauer auf die Ultramikronenzahl der Kristalle konnte im übrigen nicht festgestellt werden. Die Kristalle wurden im allgemeinen 24 Stunden nach ihrer Herstellung untersucht, doch traten auch 2 bis 3 Wochen später noch keine feststellbaren Eigenschaftsänderungen ein.

Wurden Kristalle anstatt im Exsikkator in Pappschachteln aufbewahrt, so blieben die Ultramikronenzahlen unverändert, Zerreißfestigkeit und Streckgrenze dagegen nahmen um 10 bzw. 20 % zu. Offenbar handelt es sich um einen Effekt der Luftfeuchtigkeit, entsprechend den Änderungen der Festigkeitseigenschaften bewässerter Kristalle[1]). Stäbchen, die vor dem Spalten an der Oberfläche bzw. im Innern eines durch 48 Stunden an feuchter Luft aufbewahrten Großkristalls gelegen waren, zeigten Festigkeitsunterschiede bis zu 20 %. Zur Erzielung gleichmäßiger, reproduzierbarer Ergebnisse ist demnach eine sorgfältige Aufbewahrung des Kristallmaterials im Exsikkator unerläßlich.

---

[1]) Vgl. A. Smekal, Phys. ZS. **32**, 187, 1931; U. Heine, ZS. f. Phys. **68**, 591, 1931; E. Rexer, ebenda **72**, 613, 1931; G. Sperling, erscheint in der ZS. f. Phys.

§ 4. Eigenschaften des zusatzfreien Grundkristalls. Die im vorangehenden Paragraphen angeführten optimalen Bedingungen definieren den *„Grundkristall"* als Bezugsobjekt der weiteren Untersuchungen. Sie seien daher nochmals kurz zusammengefaßt: de Haens reinstes NaCl „186" wird im unglasierten, einmalig benutzten, kalt ausgespülten Berliner Porzellantiegel durch etwa 10 Minuten geschmolzen, hierauf wird mit einer Geschwindigkeit von 0,2 mm/min der Kristall gezogen, durch 4 Stunden im Ofen abgekühlt und im Exsikkator aufbewahrt. 1 bis 1,5 cm unterhalb des Kristallansatzes wird senkrecht zur Wachstumsrichtung eine Platte von etwa 5 mm Dicke herausgespalten, die übrigen Kristallteile werden verworfen.

a) Kohäsionsgrenzen. Die aus einer größeren Zahl von Kristallen erhaltenen Mittelwerte von Streckgrenze, Zerreißfestigkeit und Ultramikronenzahl der zusatzfreien Grundkristalle sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Festigkeitseigenschaften von Steinsalz-Schmelzflußkristallen wurden bisher nur durch Blank bestimmt[1]); seine Werte ($S = 270$ g/mm^2 $\pm$ 5%, $Z = 343$ g/mm^2 $\pm$ 4,8%) liegen jedoch erheblich höher als die hier gefundenen, was dafür spricht, daß es unter Beachtung der oben gekennzeichneten Vorsichtsmaßregeln gelingt, wesentlich reineres Kristallmaterial herzustellen. Für die besten natürlichen Steinsalzkristalle (Nr. 1 aus Bochnia) erhielt Blank eine Streckgrenze von 70 g/mm^2, sowie eine Zerreißgrenze von 217 g/mm^2. Die hier bestimmten Kohäsionsgrenzen der reinsten Schmelzflußkristalle sind diesen Daten nunmehr beträchtlich nahegerückt. Der Abstand der Streckgrenzen, d. h. der eigentlichen mechanischen Kristallkonstanten, ist allerdings noch erheblich, wogegen in der Zugfestigkeit nur mehr untergeordnete Verschiedenheiten vorhanden sind.

Tabelle 2.

Eigenschaften der zusatzfreien NaCl-*Grundkristalle.*

de Haen-NaCl mit Analysenschein, Fabrikationsnummer	Streckgrenze S in g/mm^2	Zerreißgrenze Z in g/mm^2	Ultramikronenanzahl N pro $7{,}15 \cdot 10^{-3}$ mm^2
186	165 $\pm$ 3,8%	223 $\pm$ 3,7%	165 $\pm$ 12%
196	107	183 $\pm$ 4%	110 $\pm$ 8%

b) Translationsstreifung. An dem Material der reinsten Grundkristalle wurden noch verschiedene charakteristische Einzelheiten des Verformungs- und Zerreißvorganges festgestellt. Die erste, für die Bestimmung der Streckgrenze (165 g/mm^2) maßgebende Translationsstreifung trat bei den

[1]) F. Blank, a. a. O.

(horizontal gespaltenen) Stäbchen des Grundkristalls stets auf den senkrecht zur Ziehrichtung c (bzw. Wachstumsrichtung) gelegenen Begrenzungswürfelebenen auf (Fig. 5, α). Bei weiterer Belastungssteigerung (um 5 bis 10 g/mm²) erscheinen dann in verschiedenen Fällen auch auf den parallel zur Ziehrichtung gelegenen Spaltflächen Translationsspuren, die aber stets weniger ausgeprägt bleiben als die zuerst entstandenen. Die sechs in kristallographischer Hinsicht gleichberechtigten Gleitebenenscharen nach den Rhombendodekaederflächen sind demnach am Schmelzfluß-Grundkristall *physikalisch ungleichwertig*. Die parallel zur Ziehrichtung (bzw. Wachstumsrichtung) gelegenen Ebenenpaare besitzen offenbar eine etwas höhere Schubfestigkeit als die vier übrigen Translationsebenenscharen; allerdings beträgt der Unterschied nur 3 bis 6 %. Die Verschiedenheit der zur Zugrichtung der Stäbchen gleichwertig gelegenen Translationssysteme bleibt auch während der weiteren Verformung erhalten, die durch *abwechselnde Gleitung* vor sich geht.

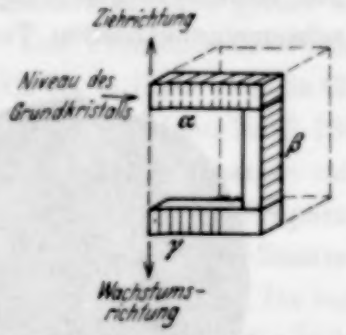
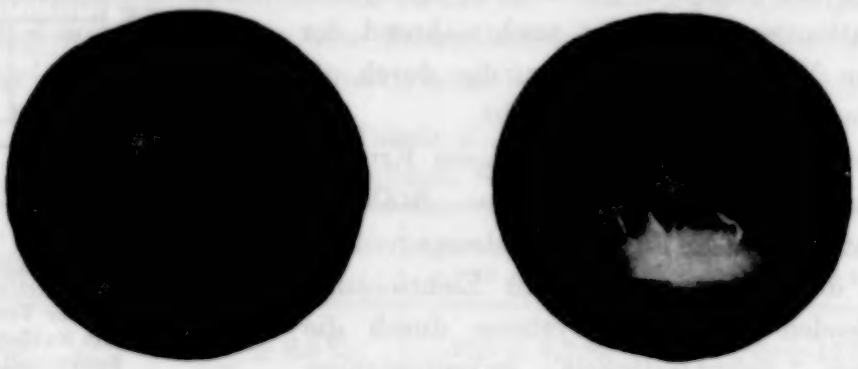


Fig. 5. Abhängigkeit der Translationsstreifung von der Lage der Versuchsstäbchen im Na Cl-Schmelzflußkristall.

Bei den unreineren, aus tieferen Kristallschichten horizontal gespaltenen Stäbchen (Schicht VII bis X, Fig. 2) sind demgegenüber gerade die beiden parallel zur Ziehrichtung verlaufenden Translationssysteme durch die niedrigere Schubfestigkeit gekennzeichnet (Fig. 5, γ); die Schubfestigkeit der anderen Systeme konnte nicht erfaßt werden, da sie latent blieben, d. h. ihre Verfestigung stets größer war als die der wirksamen Translationssysteme. Bei einem getemperten Kristall (6 Stunden bei 590° C) zeigten die Stäbchen der Lage γ in den Schichten V und VI (Fig. 2) genau das entgegengesetzte Verhalten wie das oben beschriebene der Stäbchen α des Grundkristalls; die beiden parallel zur Ziehrichtung verlaufenden Translationssysteme besaßen, wie beim ungetemperten Kristall, die geringere Schubfestigkeit, die Streifen der beiden anderen Systeme erschienen bei 7 bzw. 24 % höheren Beanspruchungen, es trat wieder abwechselnde Gleitung auf. Beim letzten Stäbchen der Schicht VI des getemperten Kristalls war die Aufeinanderfolge der beiden Paare von Translationssystemen entgegengesetzt, bei einem Stäbchen der Schicht VII trat überhaupt nur Streifung auf den zur Ziehrichtung senkrechten Begrenzungsebenen auf.

Von Interesse ist schließlich noch die an vertikal gespaltenen Stäbchen (Fig. 5, β) gemachte Wahrnehmung, daß auch die beiden zur Ziehrichtung

nicht parallel verlaufenden Paare von Gleitsystemen physikalisch ungleichwertig sind, indem hier stets nur ein Paar gegenüberliegender Begrenzungsebenen Translationsspuren trug. Es sind demnach *beim Schmelzflußkristall im allgemeinen alle drei Paare zueinander senkrechter Dodekaeder-Translationsebenen physikalisch ungleichwertig* (vielleicht sogar alle sechs Translationssysteme, doch konnten die letzteren durch Beobachtung der Translationsstreifungen nicht alle voneinander unterschieden werden). Die Ungleichwertigkeit hängt offenbar mit der gerichteten Natur des Zieh- bzw. Wachstumsvorganges sowie den Unterschieden in der Wärmevergangenheit der höher bzw. tiefer gelegenen Kristallteile zusammen; die zuletzt erwähnte Anisotropie der vertikal gespaltenen Stäbchen könnte mit einer etwaigen Unsymmetrie der Lage des wachsenden Kristalls im achsensymmetrischen Temperaturfeld des Ziehofens zusammenhängen.



a b

Fig. 6. Reißflächen von Würfelspaltstäbchen zusatzfreier NaCl-Schmelzflußkristalle. (13fache Vergrößerung.)

c) Reißflächen. Die Reißflächen (Würfelebenen) der Grundkristallstäbchen waren im allgemeinen spiegelnd glatt, dabei vielfach von Stufen durchzogen, die nahezu parallel zueinander laufen (Fig. 6a). Wie Fig. 6b erkennen läßt, geht hier die Reißfigur von einer beschädigten Stelle der Kristallfläche aus, was die *Kerbwirkung feiner Risse* beweist. Mitunter traten *auf den Reißflächen* auch *Translationsstreifen* auf, die dann stets ebenso orientiert lagen, wie die auf den Seitenflächen des Kristallstäbchens vorhandene Streifung; sie waren demnach durch dieselben Gleitvorgänge hervorgerufen. Viele gerissene Stäbchen zeigten ferner *Anrisse*, die sich zuweilen bis über 50 % des Stäbchenquerschnittes ausdehnen. Die Anrisse gehen meist von den Kristallkanten aus, ihre Spuren sind auf jenen Begrenzungsflächen weiter ausgedehnt, auf denen Translationsstreifung vorhanden ist. Daraus ist zu schließen, daß das *Reißen ein zeitlicher Vorgang*

ist und *durch die vorangegangene Translation maßgebend beeinflußt* wird. Die Höhe der Zerreißgrenze wird demnach durch die mit der Gleitverformung einhergehende Verfestigung (und schließliche lokale Entfestigung) bestimmt, sie stellt keine primäre mechanische Konstante des verformungsfreien Kristalls dar, wie man ursprünglich für Steinsalz angenommen hat[1]). Als solche Konstante kann vielmehr, wie bei den Metallkristallen, nur der Beginn der plastischen Verformung durch Gleitebenenbildung bzw. die Streckgrenze angesehen werden.

III. Kristalle mit Fremdzusatz.

§ 5. Allgemeine Eigenschaften. a) Herstellung. Die Herstellung und Behandlung der Schmelzflußkristalle mit Fremdzusatz erfolgte genau so wie die des zusatzfreien Grundkristalls (§ 3, 4). Der Fremdzusatz wurde entweder in Lösung (KCl) oder in fester Form ($CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$ und $BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$) der im Tiegel befindlichen gewogenen Menge de Haen-NaCl 186 zugesetzt. Auch die Zusatzstoffe waren reinste de Haen-Präparate mit Analysenschein; bei KCl wurde vorwiegend reinstes Kahlbaum-Präparat „zur Analyse mit Garantieschein" benutzt, doch ergaben die KCl-Zusätze verschiedener Herkunft quantitativ übereinstimmende Resultate. Da nur sehr geringe Mengen der Zusätze in Betracht kamen, konnten die individuellen Beimengungen der Zusatzpräparate für den vorliegenden Zweck keine wesentliche Rolle spielen, so daß auch von einer Wiedergabe der Analysen abgesehen werden kann.

b) Konzentration der Zusätze. Die Konzentration der Zusätze wird im folgenden aus Vergleichsgründen stets in Molprozenten angegeben. Welche Mengen in die Kristalle tatsächlich eingebaut werden, ist durch Analysen nicht geprüft worden, so daß nur die Konzentration der *Schmelz*zusätze angeführt wird. Nach den bereits erwähnten Versuchen von Koch wird etwa 2- bis 20mal weniger eingebaut, im übrigen kann die eingebaute Menge individuell verschieden sein. Daß namentlich bei größeren Zusatzmengen sicherlich nur ein Bruchteil in die Kristalle eintritt, war bereits äußerlich an der Farbe und kristallinen Beschaffenheit des erstarrten Schmelzrückstandes erkennbar.

Die geringsten Konzentrationen der Fremdzusätze wurden so gewählt, daß sie noch deutliche Kohäsionseffekte zu bestimmen erlaubten, ferner, daß sie nach Möglichkeit die Konzentration der entsprechenden, bereits

[1]) L. Sohncke, Pogg. Ann. **137**, 177, 1869; A. Sella u. W. Voigt, Wied. Ann. **48**, 636, 1893; A. Joffé u. Mitarbeiter, ZS. f. Phys. **22**, 286, 1924; **31**, 576. 1925; E. Schmid u. O. Vaupel, ebenda **56**, 308, 1929.

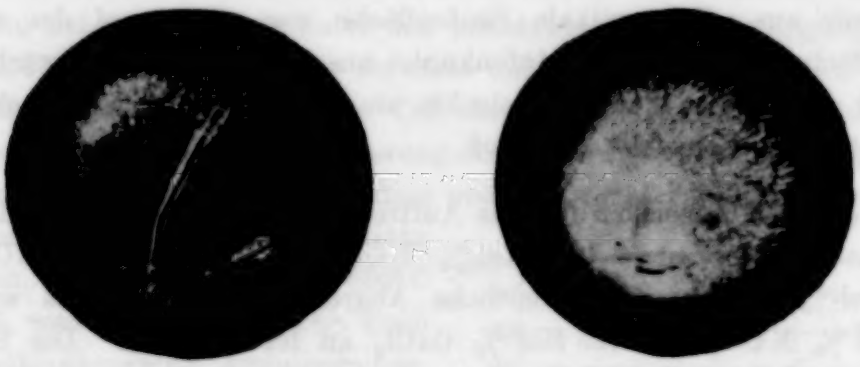
im Ausgangsmaterial vorhandenen Beimengung (KCl, $CaCl_2$, vgl. Tabelle 1, § 2) unterschritten. Die obere Grenze der Zusatzmengen wurde durch den Beginn mikroskopisch feststellbarer Entmischung bestimmt. Lagerung der mit Zusatz hergestellten Kristalle bis zu 10 Wochen ergab keine Verschiebung der Grenzkonzentrationen.

c) Wasserzusatz. Die Beifügung von Zusätzen in gelöster Form wurde benutzt, um möglichst kleine Substanzmengen mit Sicherheit erfassen zu können. Der Einfluß des hierbei mitzugesetzten Wassers wurde durch Herstellung von Kristallen aus reinstem NaCl (Menge rund 32 g) mit 0,1 bzw. 1 cm^3 destilliertem Wasser geprüft. Es zeigte sich überraschenderweise, daß diese Kristalle von dem Grundkristall etwas verschieden waren, trotz des ungleichen Wasserzusatzes aber untereinander übereinstimmten. Die Streckgrenze der „Wasser"-Kristalle betrug im Mittel 171 g/mm^2, was innerhalb der Fehlergrenze der Streckgrenze des Grundkristalls (165 $g/mm^2 \pm 3{,}8\,\%$) entspricht, so daß bei der eigentlichen Festigkeitskonstante der Kristalle keine Verschiedenheit vorliegt. Für die Zugfestigkeit der „Wasser"-Kristalle ergab sich im Mittel 259 g/mm^2 (0,1 cm^3 H_2O) bzw. 245 g/mm^2 (1 cm^3 H_2O), was noch innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmt; gegenüber der Zugfestigkeit des Grundkristalles (223 g/mm^2 $\pm 3{,}7\,\%$) ist aber jedenfalls eine deutliche Zunahme festzustellen. Die Ultramikronenzahl bleibt im Mittel gegen den Grundkristall ($165 \pm 12\,\%$) unverändert (172 bei 0,1 cm^3 H_2O) bzw. leicht erhöht (197 bei 1 cm^3 H_2O). Eine sichere Deutung der gefundenen Verschiedenheiten können wir nicht geben. Es ist nicht völlig auszuschließen, daß trotz der hohen Temperatur der Schmelze (etwa 840° C) ein kleiner Bruchteil des Wassers vom NaCl festgehalten wird (etwa infolge NaOH-Bildung) und im Kristall eine ähnliche, wenn auch viel geringere plastizitätsfördernde Wirkung ausübt, wie die äußere Bewässerung von Kristallen. In diesem Zusammenhange ist es von Interesse darauf hinzuweisen, daß die erhöhte Zerreißfestigkeit der „Wasser"-Kristalle (Mittel $\sim$ 252 g/mm^2) mit jener des an der Luft gelagerten Grundkristalles [§ 3, e)] (Mittel 249 g/mm^2) praktisch übereinstimmt.

d) Translationsstreifung. Die Translationsstreifung trat bei Kristallen mit geringen Zusatzmengen ebenso auf wie beim Grundkristall, so daß der Translationsmechanismus der gleiche bleibt. Ebenso ist auch die für den Grundkristall ausführlich beschriebene Ungleichwertigkeit kristallographisch gleichberechtigter Translationssysteme [§ 4, b)] hier gefunden worden. Mit zunehmender Konzentration der Fremdzusätze wird die Beobachtbarkeit der Translationsstreifung immer mehr erschwert, da stärkere Abgleitungen

immer seltener werden, bis schließlich überhaupt keine Gleitung mehr zu beobachten ist. So hörte z. B. bei 1,91 Mol-% KCl-Zusatz die äußerlich sichtbare Gleitung auf.

e) Reißflächen. Bei den Reißflächen tritt mit wachsendem Fremdzusatz gegenüber dem Grundkristall eine neue Erscheinung auf. *Die Reißflächen sind nicht mehr zur Gänze spiegelnd*, der Bereich des „Spiegels" zieht sich mit wachsender Konzentration auf einen immer kleineren Bruchteil des Reißquerschnittes zurück, wie das bisher nur bei den Reißflächen „amorpher" Körper, z. B. Glasstäben[1]), bekannt gewesen ist. Wie auch bei den letzteren, ist *der restliche Teil der Reißfläche* uneben und *weist eine vom „Spiegel" ausgehende*, mehr oder minder starke *Furchung auf*. Fig. 7 zeigt zwei derartige Reißflächen von Stäbchen eines Kristalls mit 1,633 Molprozent KCl-Zusatz bei 13facher Vergrößerung. Die Bildung der Spiegel nimmt ebenso wie die der auch hier beobachteten Anrisse [§ 4, c)] ihren Beginn von einer Kristallkante, wobei die Seite der größten Ausbreitung des „Spiegels" einer mit Translationsstreifen bedeckten Seitenfläche entspricht. Besonders schön sind diese Verhältnisse zu überblicken, wenn auch noch die Reißfläche selbst von Translationsspuren durchzogen wird (Fig. 8). *Der zeitliche Charakter des Reißvorganges* ist



a b

Fig. 7. Reißflächen von Würfelspaltstäbchen eines NaCl-Schmelzflußkristalles mit 1,633 Mol-% KCl-Schmelzzusatz. (13fache Vergrößerung.)

Fig. 8. Reißfläche mit Translationsspuren und Spiegelbildung; Würfelspaltstäbchen eines NaCl-Schmelzflußkristalles mit 1,633 Mol-% KCl-Schmelzzusatz. (13fache Vergrößerung.)

[1]) Vgl. K. H. H. Müller, ZS. f. Phys. **69**, 431, 1931.

beim Reißen mit nur teilweiser Spiegelbildung deutlich *zweiphasig* ausgeprägt. Das Anreißen des „Spiegels" findet offenbar verhältnismäßig langsam statt, worauf die endgültige Trennung unter Furchenbildung sehr viel rascher vor sich geht. In einem Falle geschah es, daß ein Kristall stufenförmig riß; der Spiegel nahm von einer bestimmten Seitenfläche seinen Ausgang, das strahlenförmige Furchungsgebiet breitete sich bis zur Stufe aus; die vertikale Stufenfläche war glatt, auf der zweiten Bruchfläche war, von der Stufenkante ausgehend, wieder zunächst ein Spiegel entstanden, dem sich ein bis an den Rand der Reißfläche ausgedehntes Furchengebiet anschloß.

Die ersten Anzeichen für das Auftreten radialer Furchen fanden sich bei Zusätzen mit etwa 0,02 Mol-% KCl bzw. 0,006 Mol-% $CaCl_2$ bzw. 0,02 Mol-% $BaCl_2$. Eine deutliche Abgrenzung des Spiegels war von 1,9 Mol-% KCl bzw. 0,25 Mol-% $CaCl_2$ an festzustellen. Die Spiegelbildung trat hierbei auch schon beim Spalten der Versuchsstäbchen regelmäßig auf.

§ 6. Einbau von KCl. Bei geringen Konzentrationen wurde KCl in Lösung (0,1 cm^3) zugesetzt, bei größeren Mengen das trockene Salz und außerdem in der Regel die der Lösung entsprechende Wassermenge. Die an den Kristallen mit KCl-Zusatz erhaltenen Ergebnisse sind in Fig. 9 und 10 wiedergegeben.

NaCl und KCl bilden ein bei hohen Temperaturen lückenlos mischbares System mit Schmelzpunktminimum[1]). Die NaCl-reichen Mischkristalle besitzen infolgedessen eine geringere KCl-Konzentration als die mit ihnen im Gleichgewicht befindliche Schmelze. Zieht man einen Einkristall, so muß mit der Anreicherung des KCl in der Schmelze auch der Kristall immer KCl-reicher werden (theoretisch könnten bis 48 Mol-% erzielt werden). Man erhält demnach einen *Mischkristall mit stetig zunehmender* KCl-*Konzentration*. Es handelt sich also um ein ähnliches Verhalten wie bei der Zunahme der Beimengungen des reinen Grundmaterials mit steigendem Abstand von der Anwachsstelle des Kristalls [§ 3, a)], wobei aber ein Teil dieser Zunahme auf eine Zufuhr neuer Beimengungen aus dem Tiegelmaterial zurückzuführen war [§ 3, b)]. Die stets geübte Beschränkung auf Schichten des oberen Kristalldrittels (§ 4) bedeutet hier zugleich die Auswahl von Schichten *bestimmter* Zusatzkonzentration.

---

[1]) Vgl. K. Treis, N. Jahrb. f. Min., Beilageband **37**, 766, 1914.

Das Zustandsdiagramm von NaCl und KCl zeigt unterhalb 500° C eine Mischungslücke, deren Begrenzung von Nacken[1]) bis herab zu 335° C ± 10° mit einer Grenzkonzentration von 2 Mol-% KCl verfolgt worden ist). Die Mischbarkeitsgrenze ist für Zimmertemperatur jedenfalls kleiner, wurde aber bisher nicht festgestellt und auch bei den vorliegenden Versuchen nicht bestimmt. Der nach dem Ziehen der Kristalle im Tiegel erstarrte Schmelzrest war unter den benutzten Versuchsbedingungen von etwa 0,2 Mol-% *Schmelzzusatz* aufwärts milchigweiß. Im unteren, für die Versuche sonst nicht benutzten Teil der Kristalle waren von 1,6 Mol-% aufwärts bei 550facher Vergrößerung Anzeichen von Entmischung wahrzunehmen. Probestäbchen aus dem oberen Drittel von Kristallen bis zu maximal 3,55 Mol-% Schmelzzusatz ergaben, bis zu 7 Stunden auf 360° C erhitzt, weder mikroskopische noch ultramikroskopische Entmischungseffekte. Dagegen trat bei 6 Mol-% KCl-Zusatz und noch höheren Zusatzmengen eine deutlich sichtbare Entmischung auch im oberen Teile der Kristalle ein; lediglich ein einziger Kristall mit 10,14 Mol-% KCl-Schmelzzusatz blieb hier klar und optisch einwandfrei, ein Ergebnis, das durch zufällig amikroskopische Entmischung zu deuten sein dürfte, nachdem seine Wiederholung trotz mehrmaliger Bemühung fehlschlug.

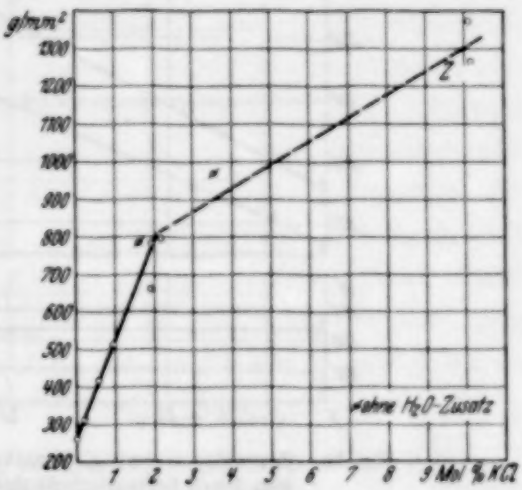


Fig. 9. Zerreißfestigkeit Z von NaCl-Schmelzflußkristallen mit KCl-Schmelzzusatz.

Diese Feststellungen zeigen, daß der KCl-Gehalt der Kristalle tatsächlich von oben nach unten zunimmt; sie können nach dem Gesagten auch ohne weiteres mit einer für Zimmertemperatur unterhalb 2 Mol-% gelegenen wahren Mischbarkeitsgrenze vereinbart werden. Die bei den geringeren Schmelzzusätzen gefundene Entmischung nur der unteren Kristallschichten würde für das Bestehen einer *endlichen* Grenzkonzentration auch in Zimmertemperatur sprechen, soweit hier von Verzögerungserscheinungen, andererseits auch von einem etwaigen Einfluß der primären Beimengungen des Grundmaterials, abgesehen werden dürfte.

---

[1]) R. Nacken, Berl. Ber. 1918, S. 192; vgl. ferner W. Eitel, Zentralbl. f. Min. 1919, S. 173.

Die für die Festigkeitsversuche benutzten Spaltstäbchen waren vorher bei stärkster mikroskopischer Vergrößerung fehlerfrei befunden worden. Nachdem dies amikroskopische Entmischungserscheinungen nicht ausschließt, besteht für den Verlauf der Kohäsionsgrenzen bei hohen Fremdzusätzen keine ausreichende Sicherheit, zumal das Zerreißen nicht einwandfreier Stäbchen vorwiegend an Entmischungsstellen vor sich ging. Die in Fig. 9 gegebene Übersicht über den Verlauf der Zerreißgrenze mit dem

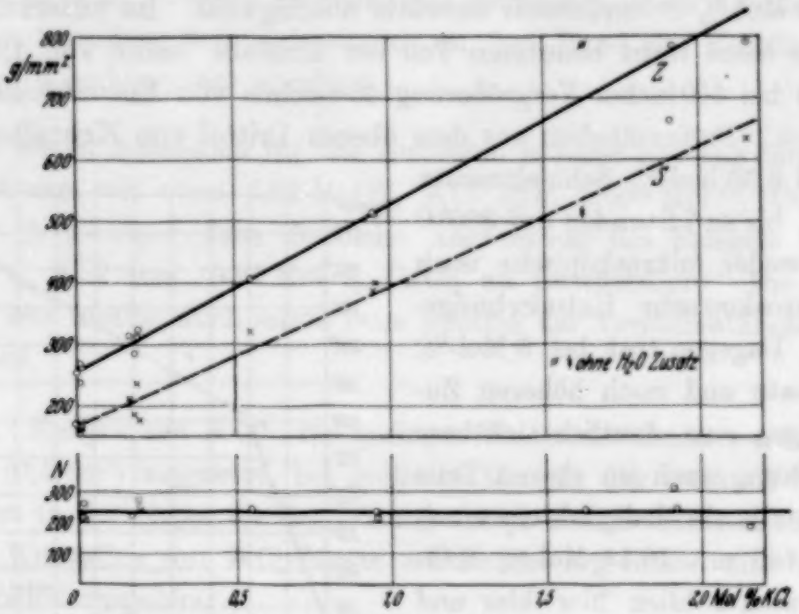


Fig. 10. Zerreißfestigkeit Z, Streckgrenze S und Ultramikronenanzahl N von NaCl-Schmelzflußkristallen mit eingebautem KCl.

KCl-Schmelzzusatz zeigt bis etwa 2 Mol-% einen einfachen linearen Verlauf, so daß mit Entmischungsstörungen erst außerhalb dieses Bereiches zu rechnen sein dürfte.

Die hier erhaltenen Beobachtungsergebnisse sind in Fig. 10 eingehender zur Darstellung gebracht. Streckgrenze S und Zerreißgrenze Z steigen praktisch *linear* bis etwa zum Vierfachen der Ausgangswerte der mit Wasserzusatz [§ 5, c)] hergestellten Vergleichskristalle an; die Ultramikronenzahl N ist zwar höher[1]), aber vom KCl-Gehalt völlig unabhängig, so daß eine Aus-

[1]) Mittelwert 235 gegenüber 172 für den zusatzfreien Vergleichskristall [§ 5, c)]. Diese Erscheinung, welche auch bei $CaCl_2$-Zusatz gefunden wird (§ 7, Fig. 11), kann darauf beruhen, daß bereits die geringsten hier benutzten Zusatzmengen die Koagulation *aller* koagulierbaren primären Fremdstoffe des Grundmaterials bewirkt haben. In den zusatzfreien Kristallen ist das nach Matthäi nicht der Fall; die vollständige Koagulation wird erst durch längeres Tempern bis zu 300° C herbeigeführt. Tatsächlich stimmt nun die dabei eintretende

scheidung von KCl-Ultramikronen innerhalb des hier vorliegenden Gebietes beschränkter Mischbarkeit erwartungsgemäß nicht besteht.

Der Beginn des Einflusses von KCl auf die Kohäsionsgrenzen des Steinsalzes ist mit etwa 0,018 Mol-% Schmelzzusatz anzunehmen. Für Zusatzmengen von der Größenordnung der im zusatzfreien Ausgangsmaterial enthaltenen K-Salze (0,015 Mol-%, vgl. § 2, Tabelle 1) kommt

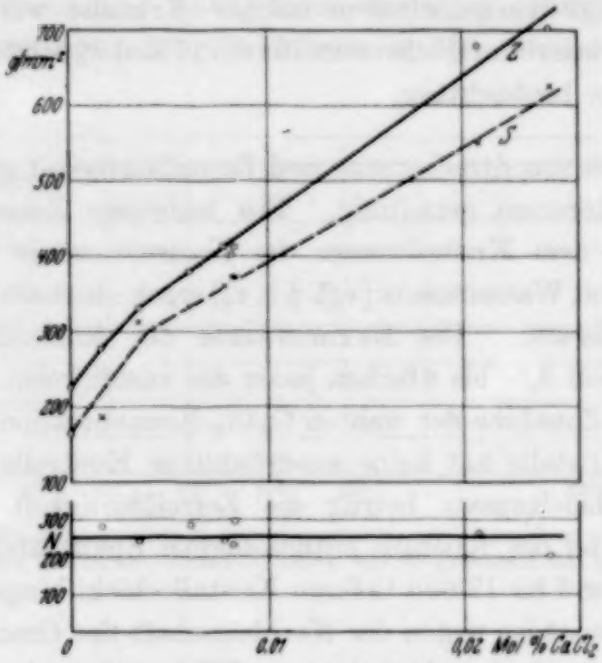


Fig. 11. Zerreißfestigkeit Z, Streckgrenze S und Ultramikronenzahl N von NaCl-Schmelzflußkristallen mit eingebautem $CaCl_2$.

eine nennenswerte Beeinflussung der Kohäsionsgrenzen demnach nicht in Betracht.

§ 7. Einbau von $CaCl_2$. Das untersuchte Ca-Salz wurde dem NaCl als festes Hydrat $CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$ beigemischt. Die erhaltenen Daten sind in Fig. 11 wiedergegeben.

Für das System NaCl—$CaCl_2$ wird von Menge bis etwa 5,5 Mol-% $CaCl_2$ Mischkristallbildung aus der Schmelze vermutet, bei Zimmertemperatur sind für diese Konzentration Entmischungserscheinungen festgestellt[1]). Die Verhältnisse sollten demnach hier ähnlich gelegen

prozentische Ultramikronenzunahme (R. Matthäi, a.a.O., Fig. 8 für Schmelzflußkristalle aus Kahlbaum-NaCl) mit der hier gefundenen Differenz überein. Auch konnte durch Tempern *der* KCl-*haltigen Stäbchen* bis zu 7 Stunden bei 360° C *keine* Vermehrung der Ultramikronen beobachtet werden.

[1]) O. Menge, ZS. f. anorg. Chem. **72**, 162, 1911; vgl. S. 200—203.

sein wie im Falle der KCl-Zusätze, und das ist qualitaiv auch gefunden worden. In quantitativer Hinsicht aber sind die Unterschiede sehr groß (s. unten Fig. 15). Einwandfreie Kristalle konnten nur bis 0,025 Mol-% $CaCl_2$-Schmelzzusatz erhalten werden. Bei Zusatz von 0,05 Mol-% schieden sich kleine farblose Kristallnädelchen aus, die jedoch nur mit stärkster mikroskopischer Vergrößerung zu erkennen waren; die Festigkeitseigenschaften solcher Kristalle waren nicht mehr genügend reproduzierbar (Höchstwert für 0,117 Mol-% 1095 g/mm²), Translation nicht mehr beobachtbar.

Die Zunahme von Streckgrenze und Zerreißfestigkeit erfolgt sehr steil, aber nicht vollkommen geradlinig. Ein teilweiser Zusammenhang der Krümmung mit dem Kristallwasser des Hydratzusatzes wäre denkbar; eine Stichprobe mit Wasserzusatz [vgl. § 5, c)] ergab oberhalb der Krümmung keinerlei Veränderung. Die Maximalwerte der Kohäsionsgrenzen entsprechen etwa dem 3,5- bis 4fachen jener des zusatzfreien Grundkristalls. Die vermutliche Zunahme der wahren $CaCl_2$-Konzentration in den tieferen Schichten der Kristalle hat keine ausdrückliche Kontrolle erfahren. Bei 0,021 Mol-% Schmelzzusatz betrug die Zerreißfestigkeit der normalen, dem oberen Drittel des Kristalls entnommenen Spaltstäbchen 679 g/mm² $\pm$ 1,5%, aus einer 8 bis 12 mm tieferen Kristallschicht hingegen 714 g/mm² $\pm$ 2%; die Differenz ist wegen der Nachbarschaft der Grenzkonzentration ($\sim$ 0,025 Mol-%) und der gleichsinnigen Wirksamkeit der primären Beimengungen des Grundmaterials [§ 3, a)] möglicherweise allein auf die letztere zurückzuführen.

Die Ultramikronenanzahl N der Kristalle mit $CaCl_2$-Zusätzen bleibt, der angenommenen Mischkristallbildung gemäß, im Gebiete der letzteren unverändert. Der bei größeren Zusatzmengen gefundene merkliche Anstieg von N ist den Entmischungsvorgängen zuzuordnen.

Die festigkeitssteigernde Wirksamkeit der $CaCl_2$-Zusätze liegt bereits für die geringsten untersuchten Mengen (0,0016 Mol-%) außerhalb der Fehlergrenzen. Nachdem die im Grundmaterial enthaltenen Ca-Salze ein Vielfaches davon betragen (0,007 Mol-%, vgl. § 2, Tabelle 1), ist ein sehr merklicher Einfluß derselben auf die Kohäsionsgrenzen des zusatzfreien Grundkristalls anzunehmen. Vermutlich sind auch die verhältnismäßig bedeutenden Unterschiede der Kohäsionsgrenzen des Grundmaterials (de Haen-NaCl 186) und des zweiten untersuchten de Haen-NaCl-Präparates 196 (§ 4, Tabelle 2) auf ähnliche Einflüsse zurückzuführen.

§ 8. Einbau von $BaCl_2$. Das $BaCl_2$ wurde als festes $BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$ dem NaCl beigemengt. Nach der Literatur soll hier aus dem Schmelzflusse keine Mischkristallbildung möglich sein[1]). Die in Fig. 12 dargestellten Ergebnisse könnten zugunsten einer sehr geringen Mischbarkeit in tiefer Temperatur, etwa bis 0,002 Mol-% Schmelzzusatz, gedeutet werden. Der bis zu diesen Mengen erhaltene Anstieg der Kohäsionsgrenzen entspricht etwa dem für ebensolche $CaCl_2$-Konzentrationen gefundenen. Größere Zusätze bewirken jedoch sehr bald keine weitere Steigerung mehr. Im

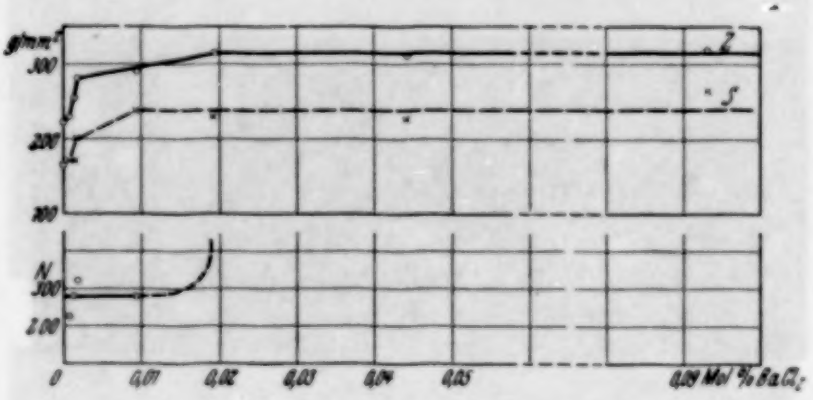


Fig. 12. Zerreißfestigkeit Z, Streckgrenze S und Ultramikronenanzahl N von NaCl-Schmelzflußkristallen mit eingebautem $BaCl_2$.

Gegensatz hierzu wächst die Zahl der Ultramikronen unmeßbar steil an, wodurch oberhalb 0,0094 Mol-% eine milchigweiße Trübung der Kristalle eintritt.

Das Aussehen der $BaCl_2$-Ultramikronen im Tyndallkegel ist in den Fig. 13 und 14 festgehalten worden. Die Bilder der Fig. 13 rühren von einem Kristall mit 0,093 Mol-% Schmelzzusatz her. Fig. 13a zeigt das ausgeschiedene $BaCl_2$ in kleinen Lichtpunkten kettenförmig aneinandergereiht, die dunkleren Partien bestehen aus NaCl, der Untergrund ist durch tiefer bzw. höher gelegene Teilchen diffus aufgestellt. Mitunter zeigten sich von den Ultramikronen erfüllte Kanäle, die sich beim Heben oder Senken des Mikroskoptubus seitwärts verschoben, entsprechend einer Begrenzung durch Rhombendodekaederebenen. Fig. 13b zeigt den Beginn eines „Spaltes" mit verhältnismäßig wenigen Ultramikronen, durch Einstellen

[1]) H. Gemsky, N. Jahrb. f. Min., Beilageband **35**, 513, 1913; E. Vortisch, ebenda **38**, 185, 1914.

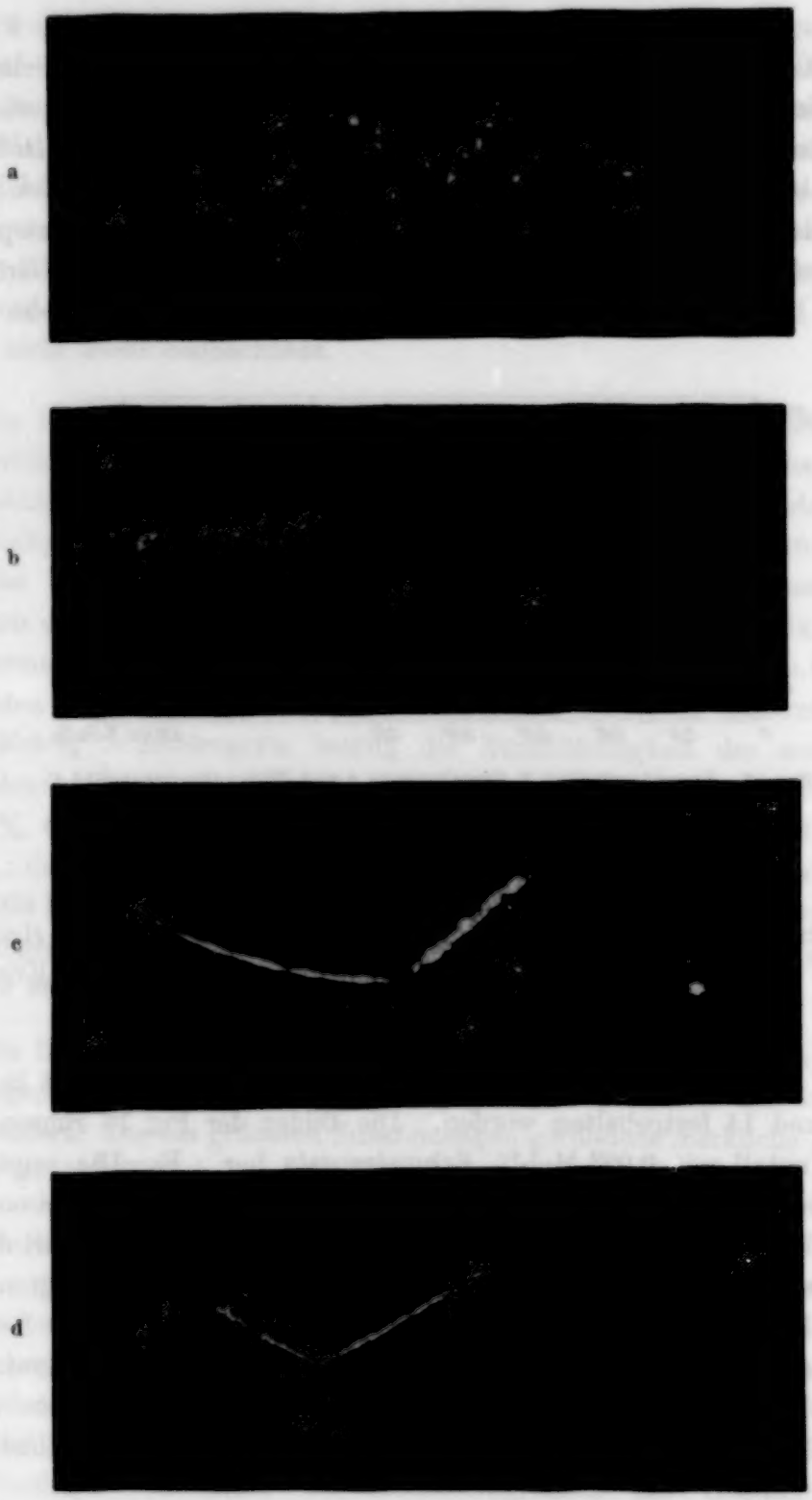


Fig. 13. Tyndallkegel mit $BaCl_2$-Ultramikronen eines NaCl-Schmelzflußkristalls mit 0,093 Mol-% $BaCl_2$-Schmelzzusatz. b bis d: Aussehen einer Spaltengruppe mit zunehmender Schichttiefe. (220fache Vergrößerung.)

auf eine tieferliegende Schicht ergab sich Fig. 13c, wo bereits zwei Spalten unter einem Winkel zusammentreffen, und schließlich Fig. 13d mit einem dritten Zweig, alle dicht mit Ultramikronen angefüllt.

Die verhältnismäßig groben Spalten dieser absichtlich verunreinigten Schmelzflußkristalle erinnern an das ähnlich beschaffene Spaltengefüge natürlicher Steinsalzkristalle, das durch Eindiffundieren von Na-Dampf

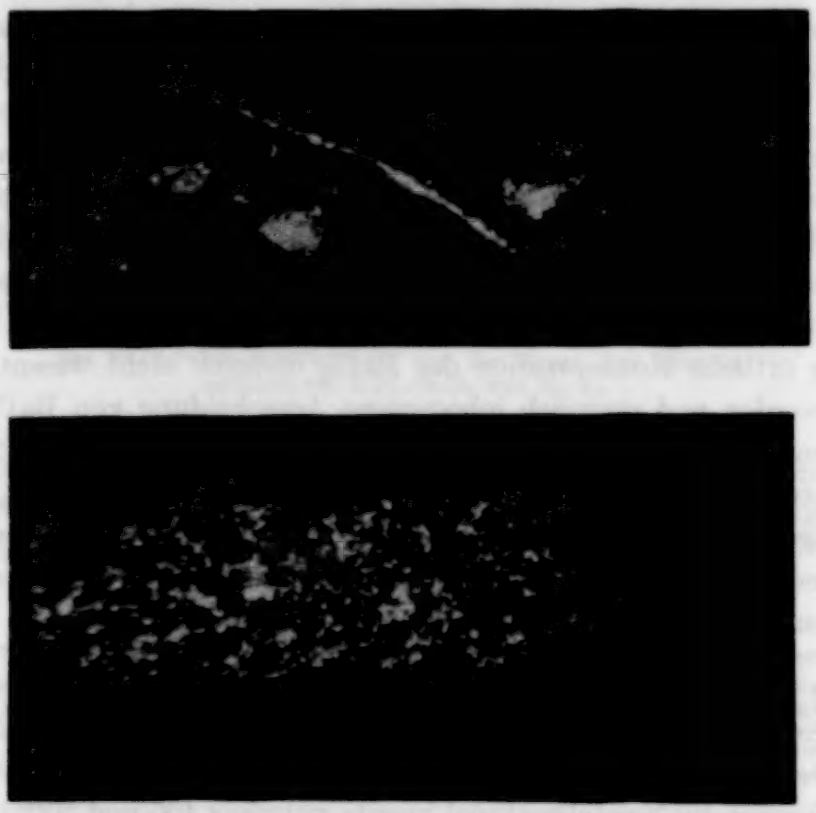


Fig. 14. Tyndallkegel mit $BaCl_2$-Ultramikronen eines NaCl-Schmelzflußkristalles mit 0,29 Mol-% $BaCl_2$-Schmelzzusatz (220fache Vergrößerung). a: ungetemperter Kristall, b: nach 24stündigem Tempern bei 700° C.

sichtbar gemacht werden kann; langdauerndes Tempern bei hoher Temperatur bewirkt eine Verfeinerung des Spaltennetzes bis zu schließlicher Unauflösbarkeit[1]). In Fig. 14 ist ein ähnlicher Versuch an einem Kristallplättchen mit 0,29 Mol-% Schmelzzusatz im Bilde vorgeführt. Fig. 14a zeigt den nicht weiter vorbehandelten Kristall, in dem der höhere $BaCl_2$-Gehalt neben den Kanälen und fadenförmigen Ausscheidungen der Fig. 13

[1]) Vgl. E. Rexer, Phys. ZS. **32**, 215, 1931; ZS. f. Phys. 1932; ferner A. Smekal, 8. Int. Kongr. f. Photographie, Dresden 1931.

noch dichte, wolkenförmige Teilchenhaufen verursachte. Nach 24stündigem Tempern des Kristallplättchens bei 700° C ergibt sich das Bild der Fig. 14b: der Kristall ist durch die Wärmezufuhr in bezug auf seinen $BaCl_2$-Gehalt homogenisiert worden, die Ultramikronen sind nunmehr nahezu gleichförmig über das Kristallvolumen verteilt.

Für die Annahme, daß bei allen geprüften Zusatzmengen die Entstehung einheitlicher Mischkristalle aus der Schmelze erfolgt, in denen bei der Abkühlung mehr oder minder weitgehende Entmischung stattfindet, dürfte das zuletzt geschilderte Ergebnis eine ernstliche Schwierigkeit darstellen. Warum erhält man nicht auch *nach* dem Tempern und neuerlichen Abkühlen die gleiche ultramikroskopische Struktur? Anders, wenn man voraussetzt, daß das Wachstum des NaCl-Kristalls (oder eines sehr $BaCl_2$-armen Mischkristalls) mit der Bildung von Einschlüssen aus flüssigem NaCl-$BaCl_2$-Eutektikum erfolgt. Da der Kristall sich während des Ziehens nur verhältnismäßig kurz (1 bis 2 Stunden) auf hoher Temperatur befindet, wird die örtliche Konzentration des $BaCl_2$ dadurch nicht wesentlich verändert werden und räumlich inhomogene Ausscheidung von $BaCl_2$-Ultramikronen stattfinden. Durch langdauerndes Tempern oberhalb der Schmelztemperatur des NaCl-$BaCl_2$-Eutektikums (654° C bei 40 Mol-% $BaCl_2$) wird dagegen eine Diffusion der örtlich entstehenden Schmelzen in das umgebende Kristallmaterial ermöglicht werden und die beobachtete Homogenisierung herbeiführen.

Das geschilderte Experiment darf wohl als eine Art Modellversuch zu den analogen, an natürlichen Steinsalzkristallen gefundenen Tempereffekten[1]) betrachtet werden. Doch beginnt in letzteren die Auflösung der natürlichen Ultramikronen im Kristallmaterial bereits zwischen 400 und 500° C, so daß diese Ultramikronen nicht aus $BaCl_2$ bestehen dürften. Da gleiches von den Ultramikronen der Schmelzflußkristalle gilt, dürften von $BaCl_2$-Beimengungen herrührende Einflüsse auf die Kohäsionsgrenzen des zusatzfreien Grundkristalls nicht in Frage kommen.

§ 9. Diskussion der Ergebnisse. Die für geringe Mengen von Schmelzzusätzen gefundenen Beeinflussungen der Kohäsionsgrenzen des NaCl-Grundkristalls durch die drei untersuchten Chloride sind in Fig. 15 vereinigt worden. Die Wirkung der *einwertigen* Fremdatome ist um so vieles geringer als die der *zweiwertigen*, daß sie in diesem Maßstabe kaum in Er-

[1]) R. Matthäi, a. a. O., E. Rexer, a. a. O. (vorige Anmerkung).

scheinung tritt. Aus den Volumen- und Verfestigungsdaten der Salze (Tabelle 3) dürften weitergehende Schlüsse erst gezogen werden können,

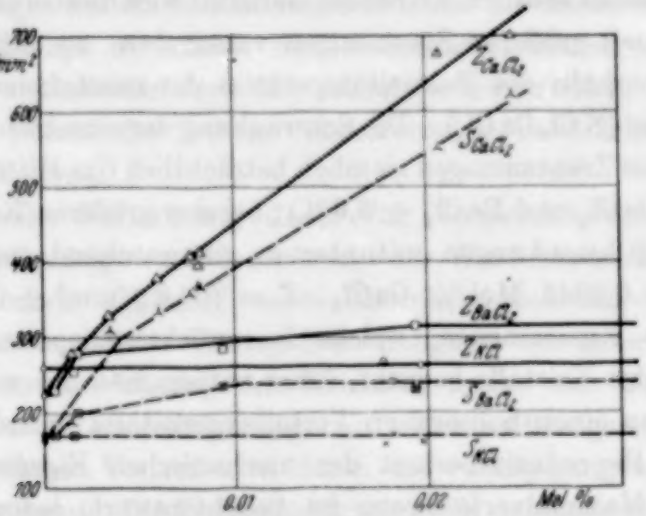


Fig. 15. Abhängigkeit der Zerreißfestigkeit Z und Streckgrenze S des NaCl-Schmelzflußkristalls von der Menge des Schmelzzusatzes bei KCl, $CaCl_2$ und $BaCl_2$.

wenn noch andere Zusatzstoffe geprüft sein werden. Nächst dem dominierenden *Wertigkeitsfaktor* dürfte die *Raumbeanspruchung* des eingebauten Fremd*moleküls* Bedeutung haben.

Tabelle 3.

Salz	Molvolumen im festen Zustande	Radius des Kations in 10^{-8} cm	Schmelzzusatz in Mol		Maximalwerte der Kohäsionsgrenzen in Vielfachen der Ausgangswerte	
			bei Beginn merklicher Beeinflussung	beim Maximum der molekulardispersen Beeinflussung	S	Z
NaCl	27,0	0,52	—	—	1	1
KCl	37,6	0,79	$1{,}8 \cdot 10^{-4}$	$220 \cdot 10^{-4}$	3,8	3,1
$CaCl_2$	50,5	0,72	$0{,}16 \cdot 10^{-4}$	$2{,}5 \cdot 10^{-4}$	3,8	3,2
$BaCl_2$	54,0	1,06	$0{,}16 \cdot 10^{-4}$	? $0{,}18 \cdot 10^{-4}$	1,2	1,3

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, daß unabhängig vom besonderen Charakter der Mischungsverhältnisse in Schmelzpunktnähe bei der Kristallisation aus dem Schmelzfluß ein Einbau der Zusatzstoffe in den *Ein*kristall stattfindet. Hierbei tritt in allen Fällen eine *mit der Zusatzmenge ansteigende Schub- und Reißverfestigung* des Kristalls auf, solange der *Einbau* als *molekulardispers* betrachtet werden kann. Scheidet sich der Zusatzstoff im Kristallinnern in *kolloider* Form aus, dann wird keine weitere ($BaCl_2$, Pt) oder nur deutlich geringere Verfestigung (KCl, $CaCl_2$) bewirkt.

Die Zunahme der Kohäsionsgrenzen betrifft Streckgrenze S und Zerreißfestigkeit Z ziemlich gleichartig. Das durch diese beiden Grenzen bezeichnete Gebiet deutlicher Kristallplastizität wird hierbei ohne wesentliche Einengung nach größeren Spannungen verschoben, so daß es schließlich wesentlich oberhalb des Plastizitätsgebietes der zusatzfreien Kristalle gelegen sein kann (KCl, $CaCl_2$). Die Schwankung der einzelnen Versuchswerte ist bei kleineren Zusatzmengen ziemlich beträchtlich (im Mittel für Z bei KCl $\pm$ 10%, bei $CaCl_2$ und $BaCl_2$ $\pm$ 5,6%); bei den größeren Konzentrationen nehmen die Schwankungen mitunter zu überraschend geringen Werten ab (z. B. für 0,0245 Mol-% $CaCl_2$: $Z = 704{,}2$ g/mm^2 $\pm$ 0,66%!). Die größtmögliche Zusatzmenge, welche in molekulardisperser Einlagerung Verfestigung des Kristalls bewirkt, führt naturgemäß zur weitestgehenden Annäherung an einen homogenen Verteilungszustand und daher zur vollkommensten Reproduzierbarkeit der mechanischen Eigenschaften. Das Ausmaß der Maximalverfestigung ist beachtenswert, jedoch gering verglichen mit den 10- bis 20mal größeren Verfestigungseffekten, die durch Bewässerung oder Temperaturerhöhung am zusatzfreien Steinsalzkristall erzielt werden können[1]).

Als obere Grenze der primären Beimengungen des NaCl-Ausgangsmaterials ergibt sich nach Tabelle 1 (§ 2) ein Gehalt von 0,03 Mol-%. Wegen der Verdampfungsverluste, Selbstreinigung, sowie dem Konzentrationsunterschied zwischen Schmelze und Kristall ist für die aus dem geschmolzenen Material hergestellte *Grundkristall*schicht ein *Fremdstoffgehalt von höchstens 0,01 Mol-%* anzunehmen. Berücksichtigt man, daß mindestens die Hälfte dieser Beimengungen (z. B. KCl) mit NaCl im gewöhnlichen makroskopischen Sinne mischbar ist, so kommt man auf etwa 0,005 Mol-% ($= 5 \cdot 10^{-5}$) Fremdbausteine, die entweder am Orte von Kristallbaufehlern eingelagert sind oder derartige Baufehler selbst verursachen. Die als wirksam befundenen Schmelzzusätze von $CaCl_2$ und $BaCl_2$ (Tabelle 3) liefern eingebaute Mengen gerade dieser Größenordnung, so daß eine größenordnungsmäßige Steigerung der Anzahl der molekularen Kristallbaufehler in den Kristallen mit molekulardispers eingelagerten Fremdbausteinen jedenfalls nicht stattfindet. Ob diese Anzahl eine spezifische Eigenschaft der Zusatzstoffe darstellt oder etwa bereits für den absolut reinen Kristall charakteristisch ist, wird erst nach Vermehrung des Tatsachenmaterials beurteilt werden können.

---

[1]) Siehe Anmerkung 1, S. 629.

IV. Zusammenfassung.

§ 10. Durch eingehende Untersuchung des Einflusses der Kristallisationsbedingungen auf die Kohäsionsgrenzen und die ultramikroskopischen Eigenschaften gelingt es, reinste NaCl-Schmelzflußkristalle (99,99 Mol-% NaCl) mit gut reproduzierbaren Eigenschaften herzustellen, deren Festigkeitsverhalten jenem der besten unverformten natürlichen Steinsalzkristalle nahe kommt.

Die plastische Verformung dieser für Vergleichszwecke geeigneten „Grundkristalle" erfolgt bei Zug senkrecht zur Würfelebene im allgemeinen durch abwechselnde Gleitung nach Rhombendodekaederebenen. Die Grenzschubspannung dieser Gleitsysteme hängt ab von ihrer individuellen Lage zur Wachstumsrichtung des Kristalls, ferner von dessen Wärmevergangenheit und Verunreinigungsgehalt. Der Reißvorgang ist zeitlicher Natur, sein örtlicher Verlauf wird durch die vorangegangene Translation maßgebend bestimmt. Die Zerreißfestigkeit stellt demnach eine sekundäre, durch Verfestigung und schließlich örtliche Entfestigung des Kristalls beeinflußte Kristalleigenschaft dar.

Ein Einbau geringer Mengen von Zusatzstoffen in den Einkristall erfolgt bei der Kristallisation aus dem Schmelzflusse unabhängig von der Mischbarkeit (KCl, $CaCl_2$) oder Nichtmischbarkeit ($BaCl_2$) mit dem NaCl im festen Zustande bei Hochtemperatur. Solange der Einbau auch in dem auf Zimmertemperatur abgekühlten Kristall als molekulardispers betrachtet werden kann, tritt ein mit wachsendem Schmelzzusatz meist linearer Anstieg der Streckgrenze und Zerreißfestigkeit ein, wodurch der Spannungsbereich deutlicher Kristallplastizität bis über das analoge Gebiet des Grundkristalls hinaus verschoben werden kann. Das mit NaCl in Zimmertemperatur beschränkt mischbare KCl gibt von rund 0,02 Mol-% an bereits merkliche Zunahmen, die mit NaCl makroskopisch nicht mehr mischbaren Halogenide des Ca und Ba hingegen schon von 0,002 Mol-% aufwärts. Bei kolloidaler Ausscheidung tritt keine weitere oder deutlich geringere Verfestigung auf. Die Abhängigkeit der ultramikroskopischen Spaltenstruktur $BaCl_2$-haltiger Kristalle von der Wärmevergangenheit zeigt ein grundsätzlich ähnliches Verhalten wie bei natürlichen Steinsalzkristallen, so daß als Ursache hiervon auch im letzteren Falle eine Einlagerung örtlich konzentrierter Fremdstoffmengen anzunehmen ist.

Verformung und Zerreißen der fremdstoffhaltigen Kristalle erfolgen ähnlich wie beim Grundkristall, doch nehmen die Reiß- und Spaltflächen mit wachsender Konzentration das Aussehen der Bruchflächen „amorpher" Körper an, wobei die Größe der „Spiegel" immer mehr abnimmt.

Aus der bedeutenden Empfindlichkeit der Festigkeitseigenschaften gegenüber dem Einbau von $CaCl_2$ folgt, daß die Kohäsionsgrenzen des absolut reinen NaCl-Kristalls noch erheblich unterhalb jener des Grundkristalls zu suchen sind.

Herrn Professor A. Smekal, sowie Herrn Dr. E. Rexer bin ich für dauernde Förderung der Arbeit zu Dank verpflichtet.

Die vorliegende Untersuchung wurde von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft durch Mittel und Leihgabe von Apparaten gefördert, wofür auch hier unser Dank ausgesprochen wird.

Halle a. d. S., Institut für theoretische Physik, November 1931.

Die Polarisation der Quecksilberfluoreszenz im Zusammenhang mit der Linienhyperfeinstruktur.

Von **V. v. Keussler** in Potsdam.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 15. November 1931.)

Die Polarisation der Fluoreszenzstrahlung des Quecksilberdampfes wird unter Zugrundelegung des von Schüler und Keyston angegebenen Termschemas der Hyperfeinstruktur für die Resonanzlinie 2537 ($6\,^1S_0 - 6\,^3P_1$) sowie für die Übergänge $6\,^3P_{0,1,2} - 7\,^3S_1$ und $6\,^3P_{0,1,2} - 7\,^3D_1$ berechnet und mit den vorliegenden Messungen verglichen. Für die Resonanzlinie 2537 ergibt sich ein Polarisationsgrad von 83,4% entsprechend der beobachteten unvollständigen Polarisation von etwa 80%. Die Drehung der Polarisationsebene in schwachen Magnetfeldern erfolgt in Übereinstimmung mit den für einzelne Hyperfeinstrukturkomponenten aus dem Schüler-Keystonschen Termschema berechneten g-Werten.

Die Erscheinung der Polarisation des Fluoreszenslichtes von Atomen ist aus experimentellen Gründen vorzugsweise an Quecksilber- und Natriumdampf untersucht worden. Insbesondere liegen über die Resonanzstrahlung der Quecksilberresonanzlinie 2537 genaue quantitative Messungen vor.

Der zu erwartende Polarisationszustand läßt sich nach Heisenberg[1]) aus dem Zeemaneffekt der betreffenden Linie ableiten, neuerdings nach Weisskopf[2]) quantenmechanisch ohne Zuhilfenahme eines Magnetfeldes berechnen. Demnach wären für die Resonanzlinie 2537 unter der Annahme, daß selbst in kleinsten Magnetfeldern eine Aufspaltung in ein Triplett stattfindet, 100% Polarisation zu erwarten. Die an ihrer Stelle vorhandene unvollständige Polarisation von nur etwa 80% läßt einen Zusammenhang mit der Hyperfeinstruktur der Linie vermuten[3]). Denn das Verfahren zur Berechnung des Polarisationszustandes ist bei Linien mit Feinstruktur naturgemäß auf die einzelnen Komponenten anzuwenden, deren Zeemaneffekt von dem der Grobstruktur sehr verschieden sein kann. Auch bei den sechs anderen starken Quecksilberlinien mit dem $6\,^3P_{0,1,2}$-Niveau als Grundniveau, welche von Hanle und Richter[4]) hinsichtlich der Polarisation untersucht worden sind, ist die Polarisation geringer, als nach der Art des

---

[1]) W. Heisenberg. ZS. f. Phys. **31**, 617, 1925.
[2]) V. Weisskopf, Ann. d. Phys. **9**. 23, 1931.
[3]) V. v. Keussler, ebenda **82**, 793, 1927.
[4]) W. Hanle u. E. F. Richter, ZS. f. Phys. **54**, 811, 1929; E. F. Richter, Ann. d. Phys. **7**, 293, 1930.

Zeemaneffektes der Grobstruktur zu erwarten ist, wobei der gemessene Polarisationsgrad etwa denselben Bruchteil des ohne Berücksichtigung der Hyperfeinstruktur berechneten ausmacht, wie bei der Resonanzlinie 2537.

Soeben ist es Schüler und Keyston[1]) gelungen, die Hyperfeinstrukturen der Quecksilberlinien in ein Termschema einzuordnen, wodurch die Möglichkeit gegeben ist, die Polarisation des Fluoreszenzlichtes auf Grund der Zeemaneffekte der einzelnen Hyperfeinstrukturkomponenten zu berechnen und mit den vorliegenden Versuchsergebnissen zu vergleichen. Für Thallium und Natrium ist die Berechnung des Polarisationszustandes aus der Hyperfeinstruktur von Ellett[2]), für Cadmium von Mitchell[3]) bereits erfolgt.

Nach Schüler und Keyston ist die Hyperfeinstruktur der Quecksilberlinien einerseits durch das Vorhandensein einer Anzahl von Quecksilberisotopen, andererseits durch von Null verschiedene Kernmomente bedingt. Die geraden Isotopen besitzen kein Kernmoment; die Isotope 199 hat das Kernmoment $I = {}^1/_2$, die Isotope 201 das Kernmoment $I = {}^3/_2$. Die von Null verschiedenen Kernmomente I setzen sich mit den J der Terme zu dem Gesamtimpulsmoment F vektoriell zusammen, wobei die F alle positiven halbzahligen Werte zwischen $J - I$ und $J + I$ annehmen, wodurch eine Aufspaltung der Terme herbeigeführt wird. Außerdem sind infolge des „Isotopenverschiebungseffektes" auch bei den geraden Isotopen die entsprechenden Terme, ohne aufzuspalten, voneinander energetisch verschieden. Da die Kopplung zwischen J und I durch schwache Magnetfelder nicht beeinflußt wird, erfolgt die Aufspaltung der Terme in schwachen Magnetfeldern durch die verschiedenen Einstellungsmöglichkeiten des Gesamtimpulsmomentes F im Magnetfelde, welches an Stelle von J tritt. Der demnach zu erwartende Zeemaneffekt der Hyperfeinstrukturkomponenten der Resonanzlinie 2537 stimmt mit den Beobachtungen von Mc Nair[4]) sehr gut überein, denn die beiden mittleren ausschließlich von geraden Isotopen herrührenden Komponenten spalten in Tripletts auf, während die übrigen komplizierte Zeemantypen aufweisen. Die bekannte Verschiebung des Schwerpunktes der äußeren Komponente $-25{,}4$[5]) wird indessen nicht wiedergegeben, doch spielt diese Erscheinung, welche offenbar in einer magnetischen Beeinflussung der Termaufspaltung besteht, bei der Berechnung der Polarisation ohne Magnetfeld keine Rolle.

---

[1]) H. Schüler u. I. E. Keyston, ZS. f. Phys. **72**, 423, 1931.
[2]) A. Ellett, Phys. Rev. **35**, 588, 1930.
[3]) Allan C. G. Mitchell, Phys. Rev. **38**, 473, 1931
[4]) W A. McNair, Phys. Rev. **31**, 986, 1928.
[5]) R. W. Wood, Phil. Mag. **50**, 761, 1925; W. A. McNair, l. c.

Aus dem Schema der magnetisch aufgespaltenen Terme, welches für die beiden ungeraden Isotopen in Fig. 1 wiedergegeben ist, läßt sich nun die Polarisation der einzelnen Hyperfeinstrukturlinien nach dem üblichen Verfahren leicht bestimmen. Der Polarisationszustand ohne Magnetfeld ist der gleiche wie in einem Magnetfelde, welches parallel dem elektrischen Vektor des erregenden Lichtes gerichtet ist. Es können nur die dem elektrischen Vektor parallelen π-Komponenten absorbiert werden. Emittiert

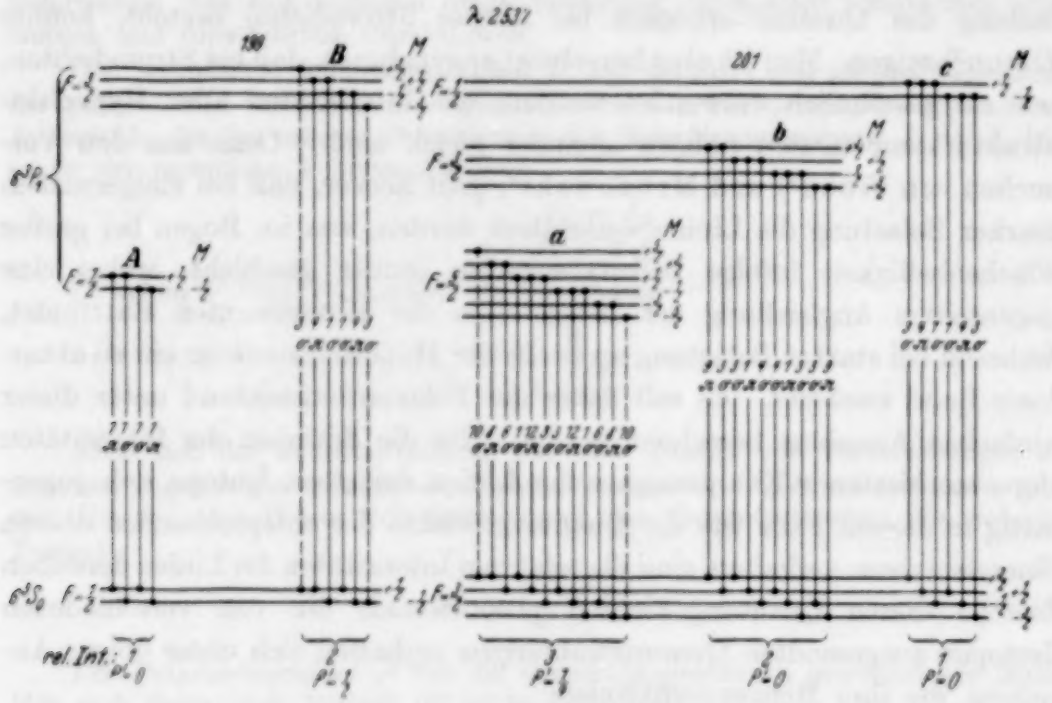


Fig. 1.
Zeemaneffektschema der Linie 2537 für die Isotopen 199 und 201. Die Bezeichnungen der Linien *A*, *B*, *a*, *b* und *c* entsprechen der von Schüler und Keyston benutzten Bezeichnungsweise.

werden nur die von denjenigen oberen Teilniveaus ausgehenden Zeemankomponenten, welche gleichzeitig zu den absorbierten π-Komponenten gehören. Der Polarisationsgrad ergibt sich aus den nach den Hönl-Kronigschen Formeln[1]) berechneten Intensitäten als

$$P = \frac{\Sigma J_\pi - \Sigma J_\sigma}{\Sigma J_\pi + \Sigma J_\sigma}.$$

Für die geraden Isotopen mit $I = 0$ ist die Polarisation wegen der Gleichheit von F und J ebenso wie ohne Berücksichtigung der Hyperfeinstruktur eine 100%ige.

[1]) H. Hönl, ZS. f. Phys. **31**, 340, 1925; R. de L. Kronig, ebenda **31**, 885, 1928.

Für die Polarisation der Gesamtstrahlung, welche sich aus den den einzelnen Quantenübergängen entsprechenden Linien zusammensetzt, sind die relativen Besetzungszahlen der oberen Niveaus der Linien derselben Isotope und die Mengenverhältnisse der Isotopen maßgebend. Außerdem ist die spektrale Intensitätsverteilung in der primären Lichtquelle zu berücksichtigen.

Daß eine geringe Abhängigkeit des Polarisationsgrades von der Belastung des Quecksilberbogens bei kleiner Stromdichte besteht, konnte Olson[1]) zeigen. Man ist aber berechtigt anzunehmen, daß bei Stromdichten, wie sie gewöhnlich verwendet werden, die Intensitäten aller Hyperfeinstrukturkomponenten nahezu einander gleich sind. Denn aus den Versuchen von Wood[2]) und Mrozowski[3]) geht hervor, daß bei einigermaßen starker Belastung die Linien verbreitert werden, was im Bogen bei großer Flächenhelligkeit infolge Selbstabsorption immer geschieht, wobei eine gegenseitige Angleichung der Intensitäten der Komponenten stattfindet, während bei starker Belastung an Stelle der Hyperfeinstruktur ein strukturloses Band erscheint. Es soll daher der Polarisationszustand unter dieser einfachen Annahme berechnet werden. Da die Summen der Intensitäten der absorbierten π-Komponenten der Linien derselben Isotope sich gegenseitig in diesem Falle wie die Quantengewichte der entsprechenden oberen Energieniveaus verhalten, sind die relativen Intensitäten der Linien derselben Isotope diesen Quantengewichten proportional; die von verschiedenen Isotopen ausgesandten Gesamtstrahlungen verhalten sich unter obiger Annahme wie ihre Mengenverhältnisse.

Bei der Berechnung der Polarisation der aus mehreren Anteilen zusammengesetzten Gesamtstrahlung ist die räumliche Verteilung der Ausstrahlung zu berücksichtigen. Da das dabei benutzte Verfahren sich bei Vorhandensein vieler verschieden stark polarisierter Strahlungskomponenten sehr mühsam und kompliziert gestalten kann, soll im folgenden eine einfache, sehr übersichtliche Art seiner Durchführung angegeben werden.

Jede teilweise linear polarisierte Strahlung kann in einen vollständig linear polarisierten und einen vollständig unpolarisierten Teil zerlegt werden. Unter Polarisationsgrad versteht man gewöhnlich das Verhältnis der senkrecht zum elektrischen Vektor des polarisierten Anteils ausgesandten Intensität zur gesamten in dieser einen Richtung ausgestrahlten Lichtintensität. Wird ein Koordinatensystem zugrunde gelegt, dessen x-Achse parallel dem elektrischen Vektor des

[1]) H. F. Olson, Phys. Rev. **32**, 443, 1928.
[2]) R. W. Wood, l. c.
[3]) S. Mrozowski, Bull. de l'Acad. Polon. (A) 1930, S. 464.

polarisierten Intensitätsanteils, die z-Achse parallel der Beobachtungsrichtung verläuft, so ist der Polarisationsgrad gegeben durch

$$P = \frac{J_x - J_y}{J_x + J_y}. \tag{1}$$

Die Benutzung des so definierten Polarisationsgrades ist bei Berücksichtigung der räumlichen Ausstrahlung nicht zweckmäßig, da im Nenner nur die in der Beobachtungsrichtung ausgesandte Intensität vorkommt, die gesamte Intensität aber $J_x + J_y + J_z$ ist. Durch Einführung eines neuen Begriffs der „räumlichen" Polarisation läßt sich indessen obige Rechnung unter allen Umständen sehr einfach und übersichtlich durchführen.

Der „räumliche" Polarisationsgrad P' soll definiert sein als das Verhältnis der polarisierten Intensität zur gesamten in alle Richtungen ausgestrahlten Intensität. Da bei unserer Orientierung des Koordinatensystems $J_z = J_y$ ist, so ist der räumliche Polarisationsgrad

$$P' = \frac{J_x - J_y}{J_x + 2J_y}. \tag{2}$$

Zwischen P und P' besteht die Beziehung

$$P = \frac{3}{1 + \frac{2}{P'}}. \tag{3}$$

Setzt sich die Gesamtstrahlung aus einer Anzahl von Teilstrahlungen J_k mit den zugehörigen räumlichen Polarisationsgraden P'_k zusammen, so ergibt sich für den räumlichen Polarisationsgrad der Gesamtintensität die einfache Formel

$$P' = \frac{\Sigma J_k P'_k}{\Sigma J_k}. \tag{4}$$

Der Polarisationsgrad P für die Gesamtintensität im gewöhnlichen Sinne läßt sich dann nach Formel (3) leicht berechnen.

Es sei ferner darauf hingewiesen, daß sich für P' ebenso wie für P auch negative Werte ergeben können. Negatives Vorzeichen bedeutet, daß die Strahlung senkrecht zur x-Richtung polarisiert erscheint.

Die berechneten Polarisationsgrade der fünf Hyperfeinstrukturkomponenten der Linie 2537 sind zusammen mit ihren Intensitäten in Tabelle 1 eingetragen. Für die Polarisation der Gesamtintensität aller Linien ergibt sich der Wert 83,4%.

Tabelle 1.

Linie	J	P
+ 21,5 mÅ	19,17	54,3%
+ 11,5	29,27	100
0	23,77	100
— 10,4	14,45	76,4
— 25,4	13,24	51,4

In Fig. 2 sind die von mir[1]) bei verschiedenen Dampfdrucken und konstanter Belastung des Quecksilberbogens und von Olson[2]) bei konstantem Dampfdruck für verschiedene sehr geringe Stromstärken gemessenen Polarisationsgrade wiedergegeben. Der vorhandene geringe Unterschied zwischen dem berechneten und aus meinen Messungen für den Dampfdruck Null extrapolierten Polarisationsgrad ist von derselben Größenordnung, wie die von Olson durch Änderung der Belastung der Quecksilberlampe hervorgebrachten Unterschiede. Er ist daher ebenso wie letztere auf die nicht ganz gleichmäßige Verteilung der Intensität der primären Lichtquelle auf die einzelnen Hyperfeinstrukturkomponenten zurückzuführen. Der berechnete Polarisationsgrad kann also als mit den vorliegenden Messungen übereinstimmend angesehen werden.

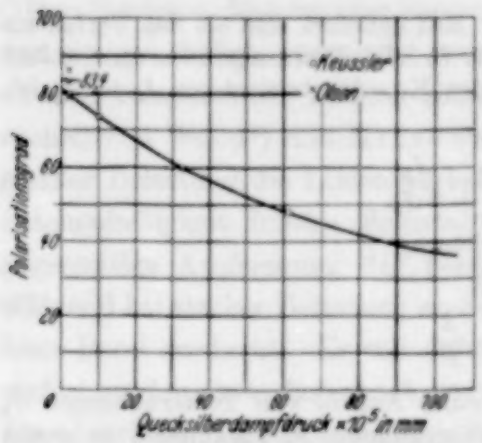


Fig. 2.
Abhängigkeit der Polarisation vom Dampfdruck (nach Keussler). Änderung der Polarisation mit der Belastung des Quecksilberbogens (nach Olson).

Die Polarisation der einzelnen Hyperfeinstrukturkomponenten ist von Ellett und Mc Nair[3]) unter Zuhilfenahme einer Lummer-Gehrcke-Platte aus Quarz untersucht worden. Sie haben eine unvollständige Polarisation der beiden äußeren Linien nachgewiesen, wogegen die Polarisation der drei inneren nahezu vollständig sein soll. Der Befund steht mit den in Tabelle 1 wiedergegebenen theoretischen Werten insofern im Einklang, als die Polarisation der beiden äußeren Komponenten am schwächsten ist. Die unvollständige Polarisation der Komponente — 10,4 mÅ wird durch diese qualitativen Beobachtungen vermutlich nicht erfaßt.

Eine weitere Erscheinung, welche mit der Hyperfeinstruktur der Linien in engster Verbindung steht, ist die Drehung der Polarisationsebene in schwachen Magnetfeldern. Denn für die Drehung der Polarisationsebene $\vartheta = {}^1/_2 \operatorname{arctg}(2 g \tau \omega)$ ist außer der Größe der der Stärke des Magnetfeldes proportionalen Larmorfrequenz ω und der Verweilzeit τ der Landésche g-Faktor maßgebend, welcher als Funktion von F, J und I[4])

[1]) V. v. Keussler, l. c.
[2]) H. F. Olson, l. c.
[3]) A. Ellett u. W. A. McNair, Phys. Rev. **31**, 180, 1928.
[4]) Über Berechnung von g für die Feinstruktur siehe z. B. E. Back, Artikel in Müller-Pouillet, Handbuch der Physik, Bd. 2. S. 2024.

für jede Linie verschieden sein kann. Da das Grundniveau $6\,^1S_0$ bei allen Isotopen einfach ist, sind die Übergangswahrscheinlichkeiten, also auch die Verweilzeiten der oberen Terme, alle einander gleich, so daß die Drehung der Polarisationsebene von der Größe der g allein abhängt.

Durch Filterung der anregenden Strahlung durch ein zwischen den Polen eines starken Elektromagneten befindliches Absorptionsgefäß ist es Mrozowski[1]) gelungen, einzelne Hyperfeinstrukturkomponenten nach Belieben auszusondern. Er findet, daß die Drehung der Polarisationsebene der auf diese Weise angeregten Resonanzstrahlung stärker oder schwächer ist, je nachdem, durch welche Komponenten die Anregung erfolgt. Ein Vergleich zwischen der Größe der Drehung und den auf Grund der Schüler-Keystonschen Einordnung berechneten g-Werten zeigt, daß die Erscheinung sowohl dem Sinne als auch der Größe nach den obigen Anschauungen entspricht. Erfolgt die Anregung durch die beiden von geraden Isotopen herrührenden Linien 0 und $+ 11{,}5$ mÅ mit $g = {}^3/_2$, so ist der aus der Abhängigkeit der Drehung vom Magnetfelde ermittelte Faktor $2g\tau$ beinahe genau anderthalbmal so groß wie bei Anregung mit der äußeren Komponente $-25{,}4$ mÅ, welche aus der unpolarisierten Linie c der Isotope 201 und der polarisierten Linie B der Isotope 199 mit $g = 1$ besteht. Was den aus Mrozowskis Messungen sich ergebenden Wert der Verweilzeit ($1{,}6 \cdot 10^{-7}$ sec) betrifft, so ist derselbe erheblich größer, als nach den früheren mit ungefilterter Strahlung ausgeführten Messungen und dem Abklingen des Kanalstrahlleuchtens zu erwarten ist. Doch weist Verfasser selbst darauf hin, daß seine mit Hilfe eines Halbpräzisionsampermeters ausgeführten Messungen keinen Anspruch erheben, Absolutwerte für die Verweilzeit zu liefern.

Die Berechnung der Polarisation der bei stufenweiser Anregung auftretenden Linien läßt sich in einer ähnlichen Weise durchführen, wie für die Resonanzlinie. Wegen der Kompliziertheit der vollständigen Termschemata soll nur das in Fig. 3 wiedergegebene Teilschema als Beispiel angeführt werden, aus dem das Verfahren ohne weiteres zu ersehen ist. Da bei den Versuchen von Hanle und Richter die Überführung der Atome in den $6\,^3P_0$-Zustand aus dem $6\,^3P_1$-Zustand durch Zusammenstöße mit Stickstoffatomen erfolgte, müssen alle magnetischen Teilniveaus des $6\,^3P_0$-Zustandes als besetzt angesehen werden. Die in Emission nicht vorhandenen Zeemankomponenten sind wiederum durch punktierte Linien angedeutet.

---

[1]) S. Mrozowski, l. c.

In den folgenden Tabellen sind die berechneten Polarisationsgrade (in Prozent) zusammen mit den Meßergebnissen von Richter angeführt.

Da es sich einerseits um Messungen handelt, welche unter Zusatz von Stickstoff durchgeführt sind, welcher die Polarisation verringert, und eine Extrapolation auf den Druck Null nicht möglich ist, andererseits die Meßmethode nicht sehr genau ist, müssen wir uns auf einen qualitativen Vergleich beschränken. Doch ist es befriedigend festzustellen, daß bei den Linien 4047, 4358, 2967 und 3131 der gemessene Polarisationsgrad durchweg geringer ist, als der aus dem Hyperfeinstrukturschema berechnete, wie das bei Vorhandensein von Störungen zu erwarten ist. Bei der Linie 5461 scheint eine Übereinstimmung vorhanden zu sein, da bei Benutzung einer nicht sehr genauen Methode zur Polarisationsmessung die Bestimmung kleiner Polarisationsgrade mit großen prozentualen Fehlern behaftet ist. Dagegen scheint es sich bei 3663 zumal wegen des Unterschiedes gegenüber der einem analogen Quantenübergange entsprechenden Linie 5461 um einen systematischen Fehler in der Messung zu handeln.

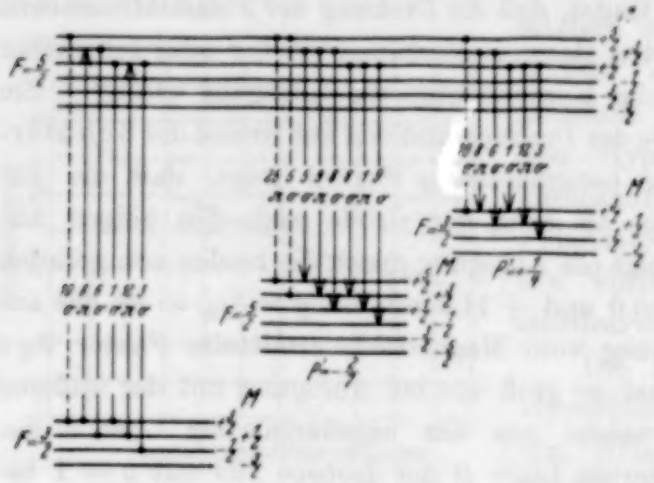


Fig. 3.
Teilschema für Anregung aus dem $6\,^3P_0$-Zustande der Isotope 201 in einen Zustand mit $F = \frac{5}{2}$. Eingetragen ist nur die eine Hälfte der Übergänge.

Tabelle 2. $^3P_{0,1,2} - {}^3S_1$.

$H \parallel \mathfrak{E}$ (Gauß)	p_{N_2} (mm)	4047 ($6\,^3P_0 - 7\,^3S_1$) ber.	4047 gem.	4358 ($6\,^3P_1 - 7\,^3S_1$) ber.	4358 gem.	5461 ($6\,^3P_2 - 7\,^3S_1$) ber.	5461 gem.
0	1,5	$\parallel$ 83,4	$\parallel$ 75	$\perp$ 71,5	$\perp$ 33	$\parallel$ 8,7	—
0	1,46	„	$\parallel$ 80	„	$\perp$ 51	„	$\parallel$ 12,6
0	0,5	„	$\parallel$ 75	„	$\perp$ 57	„	$\parallel$ 14
0	4	„	$\parallel$ 73	„	$\perp$ 53	„	$\parallel$ 12,6
0	10	„	$\parallel$ 75	„	$\perp$ 54	„	$\parallel$ 14
0	16	„	—	„	$\perp$ 50	„	$\parallel$ 15
32	1,45	$\parallel$ 83,4	$\parallel$ 50	$\perp$ 71,5	—	$\parallel$ 8,7	—
36,9	1,45	„	$\parallel$ 77	„	$\perp$ 48	„	$\parallel$ 12,6

Tabelle 3. $^3P_{0,1,2} - {}^3D_1$.

$H \parallel \mathfrak{E}$ (Gauß)	p_{N_2} (mm)	2967 ($6\,^3P_0 - 7\,^3D_1$) ber.	2967 ($6\,^3P_0 - 7\,^3D_1$) gem.	3131 ($6\,^3P_1 - 7\,^3D_1$) ber.	3131 ($6\,^3P_1 - 7\,^3D_1$) gem.	3663 ($6\,^3P_2 - 7\,^3D_1$) ber.	3663 ($6\,^3P_2 - 7\,^3D_1$) gem.
0	1,5	∥ 83,4	∥ 60	⊥ 71,5	⊥ 36	∥ 8,7	∥ 38
32	1,45	∥ 83,4	∥ 75	⊥ 71,5	⊥ 22	∥ 8,7	∥ 45

Zum Schluß sei darauf hingewiesen, daß auch bei der Berechnung der Polarisation des durch Elektronenstoß angeregten Leuchtens nach dem von Skinner[1]) benutzten Verfahren die Kenntnis der Einordnung der Hyperfeinstruktur notwendig ist. Doch weisen die bei fünf Quecksilberlinien, darunter 2537, vorhandenen Unstimmigkeiten hinsichtlich der Lage der Polarisationsebene darauf hin, daß dieses Verfahren auch bei Anwendung auf die Hyperfeinstruktur allein nicht ausreicht, daß vielmehr noch ein weiterer Faktor, wahrscheinlich das Vorhandensein des Elektronenspins, zu berücksichtigen ist.

Den Herren H. Schüler und I. E. Keyston möchte ich für Überlassung ihrer Ergebnisse vor der Veröffentlichung, Herrn W. Grotrian für sein Interesse an der Arbeit meinen Dank aussprechen. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft bin ich für Gewährung eines Forschungsstipendiums zu Dank verpflichtet.

Potsdam, Astrophysikalisches Observatorium, November 1931.

[1]) H. W. Skinner, Proc. Roy. Soc. London (A) **112**, 642, 1926; H. W. Skinner u. E. T. S. Appleyard, ebenda **117**, 224, 1928.

Über einen Versuch zur Auffindung des Ramaneffekts an Metallelektronen.

Von **F. W. Loomis**[1]) aus Urbana und **J. G. Winans**[2]) aus Madison.

(Eingegangen am 28. Oktober 1931.)

Es wurde versucht, diffus gestreutes Licht veränderter Wellenlänge zu finden, wenn Licht auf eine frische Quecksilberoberfläche im Vakuum auftrifft. Kein solches Licht wurde gefunden.

Nach den heutigen Auffassungen besetzen die Leitungselektronen in einem Metall eine Reihe von Quantenzuständen, welche modellmäßig der Mehrzahl von Elektronen entsprechen, die die Phasenzellen unterhalb eines gewissen kritischen Niveaus vollständig ausfüllen; nur wenige übrigbleibende Elektronen besitzen eine annähernd Maxwellsche Energieverteilung oberhalb dieses Niveaus und praktisch haben keine eine erheblich größere Energie. Die Quantenzustände in der Nachbarschaft des kritischen Niveaus sind daher unvollständig besetzt, und die darüberliegenden sind fast vollständig unbesetzt. Übergänge zwischen Zuständen in der Nachbarschaft des kritischen Niveaus sind daher möglich und finden in der Tat unter dem Einfluß der Temperaturbewegung fortgesetzt statt. Man sollte daher erwarten, daß Übergänge zwischen diesen Zuständen und auch Übergänge zu den höheren Zuständen unter dem Einfluß von Licht vorkommen sollten. Wenn das der Fall ist, so müßte das Licht selbst Ramaneffekt zeigen, d. h. derjenige Teil, welcher diese Übergänge hervorruft, müßte mit veränderter Frequenz und in inkohärenter Phase, daher also diffus gestreut werden. Die Veränderung der Frequenz müßte veranlassen, daß die Linien des gestreuten Lichtes breiter sind als die Linien des einfallenden Lichtes, und zwar um einen Betrag, der der mittleren thermischen Energie entspricht, d. h. einigen 100 cm^{-1}, wenn Übergänge zwischen Niveaus nahe dem kritischen Niveau in Betracht kommen, oder sie sollte das Auftreten eines Kontinuums verursachen, das sich weit nach langen Wellen hin erstreckt, wenn Übergänge zu den oberen, unbesetzten Niveaus häufiger sind.

Es scheint unmöglich, etwas Bestimmtes über die Intensität zu sagen, die für diesen Effekt zu erwarten ist. Sie hängt teilweise davon ab, welche Menge von Licht einfällt und, ohne Absorption oder Spiegelreflexion zu erfahren, aus dem Metall austritt.

---

[1]) Fellow der John Simon Guggenheim Memorial Foundation.

[2]) Fellow des International Education Board.

Man könnte einwenden, daß man sich die Leitungselektronen in einem Metall im allgemeinen als frei vorstellt, und daß bei der Wechselwirkung von Licht mit freien Elektronen nur ein Comptoneffekt, nicht aber ein Ramaneffekt möglich ist, da ein Quant sichtbaren Lichtes ein zu kleines Moment besitzt, um einem freien Elektron einen mit seiner thermischen Energie vergleichbaren Energiebetrag zu geben. Tatsächlich aber ist es richtiger, sich die Leitungselektronen als an das Metallaggregat gebunden zu denken. Der lichtelektrische Effekt z. B. könnte nicht auftreten, wenn die Elektronen frei wären; denn die Photoelektronen erhalten zwar ihre Energie von den einfallenden Lichtquanten, ihren Impuls erhalten sie jedoch von dem Metall (und geben einen fast gleich großen als Rückstoß an das Metall ab).

Zur Auffindung dieser Erscheinung schien uns daher eine sorgfältige experimentelle Untersuchung lohnend. Es wurde ein intensiver Lichtstrahl von einem Quecksilberbogen auf eine Metalloberfläche gerichtet und nach diffus gestreutem Licht von veränderter Wellenlänge gesucht.

Vorläufige Experimente mit den besten verfügbaren Spiegeln zeigten, daß diese das Licht wegen Unebenheiten oder Oberflächenschichten so stark streuten, daß sie völlig unbrauchbar waren. Wenn eine intensive Lichtquelle auf eine solche Oberfläche abgebildet wird, erscheint sie fast wie ein Blatt weißes Papier.

Um die besten Bedingungen für die Beobachtung des Effektes zu erhalten, wurde eine frische Quecksilberoberfläche im Vakuum benutzt. Zu diesem Zweck wurde ein Apparat konstruiert, in dem Quecksilber beständig durch eine Destilliervorrichtung zirkulierte, aus der es herunterfloß und von unten in einen flachen Teller hineinstieg, in dem es die zu untersuchende Oberfläche bildete. Aus diesem floß das Quecksilber in ein Rohr über, welches es zu der Destilliervorrichtung zurückführte. Der Apparat war aus Glas und wurde durch eine Quecksilberpumpe unter gutem Vakuum gehalten. Die Destillation wurde ausgeführt, bis die Quecksilberoberfläche völlig gereinigt war, mußte aber wegen Oberflächenwellung während der Beobachtungen unterbrochen werden. Die als Lichtquelle benutzte Quarzquecksilberlampe wurde wassergekühlt, um scharfe Linien zu erzielen und das in einem heißen Quecksilberbogen immer vorhandene Kontinuum zu unterdrücken. Das Licht des Bogens wurde auf die Quecksilberoberfläche unter einem Winkel von 45° durch eine lichtstarke Linse fokussiert. Das gespiegelte Licht wurde in der üblichen Weise durch ein außen geschwärztes Horn abgefangen. Etwa vorhandenes diffuses Licht

wurde auf den Spalt des Spektrographen fokussiert, nachdem es senkrecht nach oben durch eine Reihe geschwärzter Blenden innerhalb des Glasrohres geführt und durch ein Reflexionsprisma in die horizontale Richtung abgelenkt war. Längs des einfallenden und ausfallenden Lichtes wurden möglichst viele Blenden angebracht. Als Spektrograph diente der große GH Steinheil-Spektrograph in der lichtstärksten Aufstellung, d. h. mit einem großen Prisma und dem Öffnungsverhältnis 1 : 3. Bei der Justierung des Systems wurde etwas Kreidestaub mit Luft zusammen in den Apparat hineingebracht, um die Quecksilberoberfläche sichtbar zu machen.

Die Platten wurden durch Vorbelichtung schwach verschleiert. Ein Versuch zeigte, daß diese Vorbelichtung bei der Aufnahme sehr schwachen Lichtes die Expositionszeit um den Faktor 3 herabsetzte.

Daß die Quecksilberoberfläche sehr rein war, zeigte sich bei der Fokussierung der starken Lichtquelle auf diese wenn die Oberfläche frisch war, so war sie mit bloßem Auge nicht zu sehen. Erst nachdem sie einige Stunden ohne Erneuerung gestanden hatte, wurde der Lichtfleck sichtbar.

Auch unter den besten Bedingungen jedoch wurde etwas Licht von der Oberfläche diffus reflektiert. Um die Linienbreiten im gestreuten und im einfallenden Licht vergleichen zu können, war es nötig, für beide Aufnahmen den gleichen Strahlengang zu benutzen, damit eine etwa durch Unvollkommenheiten der Optik hervorgerufene Verbreiterung in beiden Fällen gleich groß war.

Das von einer reinen Quecksilberoberfläche gestreute Licht wurde in achtstündiger Belichtungszeit aufgenommen; dann wurden Kreidestaub und Luft in das Rohr eingelassen und das an der verunreinigten Oberfläche gestreute Licht mit verschiedenen Belichtungszeiten aufgenommen. Linien, die in den beiden Spektren etwa die gleiche Stärke hatten, wurden verglichen. Der Spektrograph war für Wellenlängen in der Umgebung von 4358 Å justiert, und die dort liegenden Linien zeigten sich in beiden Aufnahmen, mit dem schwachen, diffus gestreuten Licht sowie mit dem an Kreidestaub gestreuten Licht, gleich scharf, ohne irgendeine Spur von Verbreiterungen oder dem Anzeichen eines neuen Kontinuums. Wir schließen daraus, daß der Effekt zu schwach ist, um auf diese Weise beobachtet werden zu können.

Es wurden keine Messungen gemacht, um quantitativ angeben zu können, wie stark der Effekt hätte sein müssen, um beobachtbar zu sein. Aber wenn genügend Kreidestaub hineingelassen war, um den Brennfleck auf der Oberfläche gerade sichtbar zu machen, konnte das Spektrum in

5 Minuten in der gleichen Stärke erhalten werden, wie bei reiner Oberfläche in 8 Stunden, so daß man sagen kann, daß bei reiner Oberfläche die Intensität des diffus gestreuten Lichtes unveränderter Wellenlängen hundertmal schwächer sein mußte als bei verunreinigter Oberfläche, und das Licht von geänderter Wellenlänge, falls es überhaupt vorhanden ist, noch viel schwächer.

Wir benutzen gern die Gelegenheit, um Herrn Prof. Franck für die Anregung der Arbeit, sowie ihm und den Herren Assistenten des Instituts für das ständige, hilfsbereite Interesse zu danken. Wir sprechen auch der John Simon Guggenheim Memorial Foundation und dem International Education Board, die unseren Aufenthalt in Göttingen ermöglichten, unseren Dank aus.

Über das Auftreten von kontinuierlichen Spektren bei Kathodenstrahlbombardement.

V. Bemerkungen zu den Untersuchungen am Lilienfeldrohr und Versuche an anderen Rohren.

Von **Willi M. Cohn**, Cambridge, Mass. (Ver. St. Amer.).

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Oktober 1931.)

Es wird über Untersuchungen an Hochvakuum-Röntgenrohren berichtet und gezeigt, daß die blaue Leuchterscheinung in diesen Rohren nicht auftritt, wenn nicht-radioaktive Elemente als Antikathoden verwendet werden. Bei gleichzeitigem Bombardement von festen Oberflächen mit Kathoden- und Kanalstrahlen ist es ebenfalls nicht möglich, die blaue Leuchterscheinung zu beobachten. Die blaue Leuchterscheinung tritt hingegen an Antikathoden aus beliebigen Metallen auf, welche mit Elektronen bombardiert werden, wenn ganz geringe Gasmengen im Rohre vorhanden sind (bei einem Druck von etwa 10^{-4} mm Hg). Die an Antikathoden von Lilienfeldröntgenrohren beobachtete blaue Leuchterscheinung wird auf den Gasgehalt dieser Rohre zurückgeführt; gleichzeitig mit der blauen Leuchterscheinung tritt bei den letztgenannten Rohren Anoden- und (in geringerem Maße) Kathodenzerstäubung auf. Auch bei den Versuchen dieser Mitteilung kann eine Polarisation der blauen Leuchterscheinung nicht nachgewiesen werden. Abweichende Ergebnisse, welche früher von anderen Autoren am Lilienfeldrohr erhalten wurden, werden diskutiert und durch die benutzte Anordnung erklärt.

1. Lilienfeldrohr.

In den Veröffentlichungen von Lilienfeld[1]), Lilienfeld und Rother[2]) und Rother und Cohn[3]) ist über Untersuchungen am Lilienfeldrohr berichtet worden, welche das Auftreten einer blauen Leuchterscheinung an der Antikathode zum Gegenstand haben. In Fig. 1 ist nach Rother und Cohn (l. c.) eine schematische Skizze eines Lilienfeldröntgenrohrs wiedergegeben, welche aus dem beigefügten Text verständlich sein dürfte. Die an der Antikathode (*A*) auftretende *blaue Leuchterscheinung* („blaugraue Brennfleckstrahlung") weist ein kontinuierliches Spektrum auf, welches sich nach den neueren Untersuchungen mit Quarz- und Glasspektrographen von mehr als 6600 bis wenigstens 2250 Å erstreckt und welches ein (photographisch ermitteltes) Intensitätsmaximum bei 4500 Å besitzt.

Die in der Zwischenzeit durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, daß *das Spektrum der blauen Leuchterscheinung an der Antikathode*

[1]) J. E. Lilienfeld, Phys. ZS. **20**, 280—282, 1919; Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik **16**, 105—189, 1919.

[2]) Derselbe u. F. Rother, Phys. ZS. **21**, 249—256, 1920; Berichtigung: ebenda **21**, 360, 1920.

[3]) F. Rother u. W. M. Cohn, Phys. ZS. **31**, 687—691, 1930.

des Lilienfeldrohres und das Spektrum der blauen Leuchterscheinung am Thorium und an anderen festen Körpern übereinstimmende Intensitätsverteilung aufweisen. Die blaue Leuchterscheinung an der Antikathode des Lilienfeldrohres kann auftreten, wenn zwischen den (geheizten) Glühdraht (G) (Fig. 1) und Lochkathode (K) allein Spannung gelegt wird, sowie auch dann, wenn außer der Spannungsdifferenz zwischen (G) und (K) eine (höhere) Spannung zwischen (K) und (A) gelegt wird — beispielsweise 7 bzw. 45 kV_{max}.

Lilienfeld[1]) und Seemann[2]) waren der Ansicht, daß auch bei Hochvakuum-Röntgenrohren der Coolidgebauart, bei denen es nicht möglich ist, die sichtbare Strahlung des Glühdrahtes in entsprechender Weise wie beim Lilienfeldrohr abzuschirmen (Fig. 1), die blaue Leuchterscheinung *immer* an der Antikathode auftritt, jedoch durch die reflektierte Strahlung des Glühfadens überdeckt wird; allgemein soll bei der Bremsung von Elektronen an einer Metalloberfläche im Vakuum eine blaue Leuchterscheinung erhalten werden. In dieser Mitteilung wird nun über Versuche berichtet, die blaue Leuchterscheinung an beliebigen Anoden — in entsprechender Weise wie beim Lilienfeldrohr — zu erhalten. Die Versuche wurden zum Teil mit Hochvakuum-, zum Teil mit Gasrohren bzw. einer Kombination beider durchgeführt.

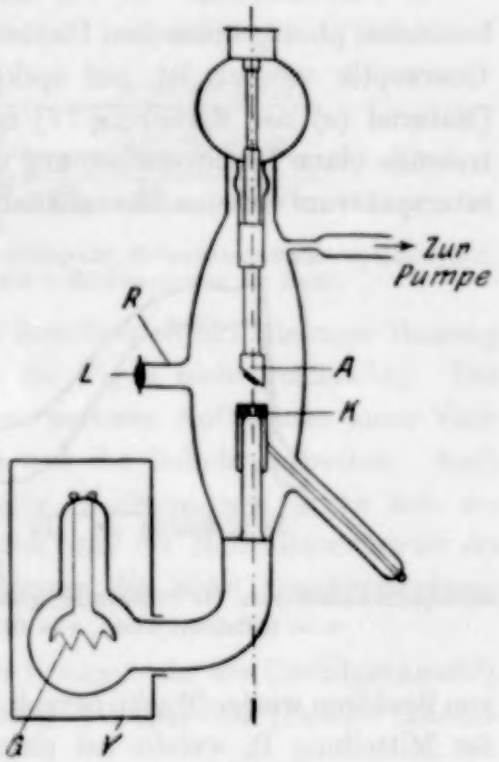


Fig. 1.
Lilienfeld-Röntgenrohr für Beobachtungen mit Quarzoptik.
A = Antikathode, G = Glühkathode, K = Lochkathode, L = Linse aus Kieselglas, R = Beobachtungsansatz, V = lichtdichter Kasten.

II. Hochvakuumrohre.

A. Philipsrohr. Das in Mitteilung IV[3]) in den Figg. 1 und 2 dargestellte Philipsrohr wurde mit einem Glühdraht aus Wolfram als Kathode be-

[1]) J. E. Lilienfeld, Phys. ZS. **20**, 280—282, 1919; Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik **16**, 105—189, 1919; Ann. d. Phys. **61**, 221—263, 1920.

[2]) H. Seemann, Phys. ZS. **22**, 581—582, 1921.

[3]) Willi M. Cohn, Mitteilung I. ZS. f. Phys. **70**, 662—666; II. ebenda 667—678; III. ebenda 679—694; IV. **72**, 392—422, 1931.

trieben [strichpunktiert in Fig. 1 (l. c.)]. Die Entfernung des Glühdrahtes von der Mitte der Antikathode betrug 20 mm. Das Rohr lag an einer Quecksilberdiffusions- und einer rotierenden Ölpumpe unter Zwischenschaltung einer Quecksilberfalle; es wurde mit Graetzschaltung — Anode geerdet — gearbeitet; der Druck war $< 10^{-5}$ mm Hg.

1. *Thoriumanode.* In Vorversuchen ließ sich zeigen, daß es bei den benutzten photographischen Platten (Mitteilung I) und bei Verwendung von Quarzoptik möglich ist, auf spektrographischem Wege die am Thorium [Material (*a*) der Mitteilung IV] nach den früheren Untersuchungen auftretende blaue Leuchterscheinung und ein gleichzeitig vorhandenes Temperaturspektrum auseinanderzuhalten. Fig. 2 gibt Mikrophotometerkurven

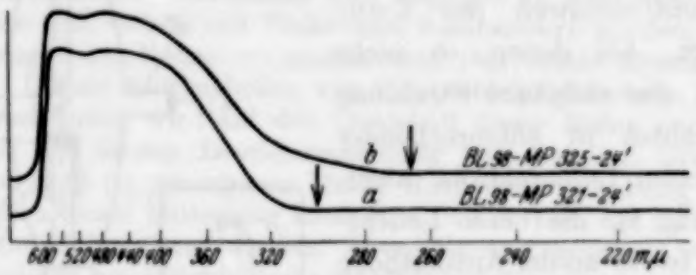


Fig. 2.
Mikrophotometerkurven für Philipsrohr, geheizter Glühdraht, Thoriumantikathode, Quarzoptik. *a* = Glühdraht allein, *b* = Glühdraht + Hochspannung am Rohr.

von Spektren wieder (Spektrograph Nr. III, Goos-Koch-Mikrophotometer der Mitteilung I), welche bei gleichen Belichtungszeiten unter folgenden Bedingungen erhalten wurden:

a) Heizung des Glühdrahtes allein auf etwa 1800° K, keine Hochspannung am Rohre (eine exakte Temperaturbestimmung war wegen Fehlens von Messungen des Reflexionsvermögens von Thorium nicht möglich).

b) Heizung des Glühdrahtes auf etwa 1800° K, 41 kV_{max} und 1 mA am Rohre.

Das Kontinuum der Aufnahme (*b*) mit Hochspannung erstreckt sich in Fig. 2 erheblich weiter nach kurzen Wellen als das der Aufnahme (*a*) (vgl. die Pfeile in den Kurven) — ein Befund, welcher sich auf Grund der Energieverteilung im kontinuierlichen Spektrum der blauen Leuchterscheinung (Mitteilung IV) erklären läßt, Aufnahmen mit verschiedenen Betriebsbedingungen des Philipsrohres und wechselnden Belichtungszeiten ergaben das gleiche Resultat. *Visuell* war es bei Versuchen nach Fig. 2 (*b*) nicht möglich, die blaue Leuchterscheinung am Thorium zu erkennen.

2. *Molybdänanode.* Fig. 3 zeigt zwei Mikrophotometerkurven, welche bei Verwendung einer Molybdänantikathode im Philipsrohr erhalten wurden — Kurve (*a*) ohne Hochspannung am Rohr, Kurve (*b*) bei 41 kV_{max} und 1 mA. Anzeichen für das Auftreten einer verstärkten Ultraviolettemission

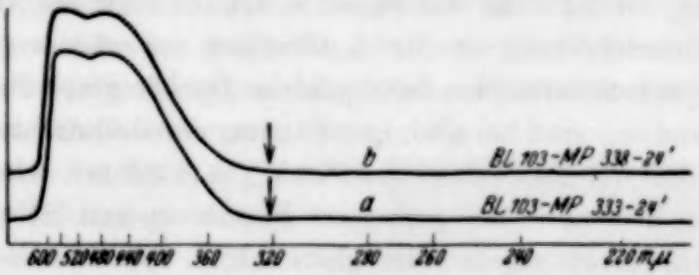


Fig. 3.
Mikrophotometerkurven für Philipsrohr, geheizter Glühdraht, Molybdänantikathode, Quarzoptik.
a = Glühdraht allein, *b* = Glühdraht + Hochspannung am Rohr.

bei Hochspannung am Rohre gegenüber dem Betrieb mit alleiniger Heizung des Glühdrahtes sind bei den Kurven der Fig. 3 nicht vorhanden. Der gleiche Befund ergab sich bei zahlreichen weiteren Aufnahmen unter Variierung der Spannung, der Stromstärke und der Belichtungszeiten. Auch bei Verwendung von Anoden aus *Kupfer*, *Wolfram* usw. ergab sich der gleiche Befund. Hieraus ist zu schließen, daß *bei Hochvakuumbetrieb des Philipsrohres an den üblichen Antikathoden die blaue Leuchterscheinung nicht auftritt.*

B. Coolidgerohr. Ein Hochvakuum-Röntgenrohr der Coolidgebauart[1]), welches von C. H. F. Müller, Hamburg, bezogen war (Bauart „Media-

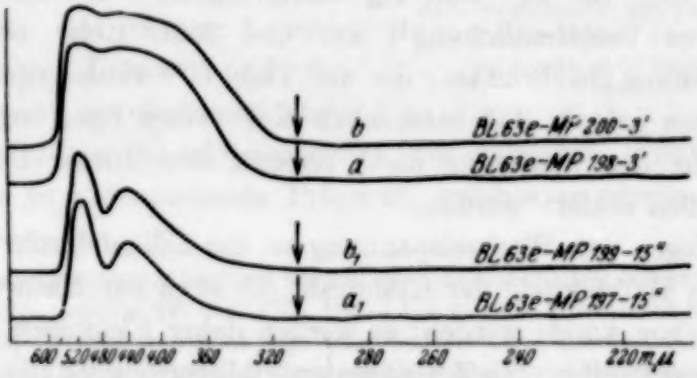


Fig. 4.
Mikrophotometerkurven für Coolidgerohr, geheizter Glühdraht, Wolframantikathode.
Lindemannfenster, Quarzoptik.
a, a_1 = Glühdraht allein, *b*, b_1 = Glühdraht + Hochspannung am Rohr.

Metalix" für 2,5 kW Belastung), wurde in gleicher Weise wie das Philipsrohr untersucht. Das Rohr war abgeschmolzen und mit Strichfokus,

[1]) W. D. Coolidge, Phys. Rev. **2**, 409—430, 1913.

Wolframantikathode (Durchlaufkühlung) und Lindemannfenster ausgerüstet; nach Angabe der Herstellerfirma betrug das Vakuum mehr als 10^{-5} mm Hg.

Bei Heizung des Glühdrahtes auf etwa 1800° K und Anlegen von Hochspannung an das Rohr war *visuell* in keinem Falle das Auftreten einer blauen Leuchterscheinung an der Antikathode zu erkennen. Fig. 4 gibt einige Mikrophotometerkurven von Spektren (Spektrograph Nr. III) wieder; Kurven (a) und (a_1) sind bei alleiniger Heizung des Glühdrahtes, Kurven (b) und (b_1) bei Heizung des Drahtes und 82 kV_{eff} und 3,8 mA erhalten worden; auch längere Zeit bzw. bei geringerer Spannung und Stromstärke aufgenommene Spektren ergeben das gleiche Bild. *In keinem Falle werden Anzeichen für das Auftreten der blauen oder der violetten Leuchterscheinungen bei Anlegen von Spannung an das Rohr beobachtet.* (Angemerkt sei, daß Lindemannglas bis zu 2000 Å durchlässig ist, so daß eine zusätzliche Emission im Blauen oder Ultravioletten beim Coolidgerohr wohl bemerkbar sein müßte.)

III. Gleichzeitige Einwirkung von Kathoden- und Kanalstrahlen.

Die Ergebnisse der in Kapitel II dargestellten Versuche zeigen, daß das Auftreten der blauen Leuchterscheinung im Lilienfeldrohr nicht erklärt werden kann, wenn man annimmt, daß tatsächlich Hochvakuum in diesem Rohre herrscht. Man kann nun im Gegensatz hierzu vermuten, daß im Lilienfeldrohr größere Mengen von Gasen vorhanden sind, etwa einem Druck von 10^{-2} bis 10^{-3} mm Hg entsprechend. Lilienfeld gibt bereits in seiner Veröffentlichung[1]) an, daß sein Rohr eine angelegte Wechselspannung gleichrichtet; die auf Tafel II[2]) wiedergegebenen *Oszillogramme* zeigen jedoch, daß tatsächlich eine völlige Sperrung des Stromes nach Umkehr der Spannung *nicht* erreicht ist. Dieser Befund könnte folgendermaßen erklärt werden:

Bei Anlegen von Wechselspannung an das Lilienfeldrohr (Fig. 1) wird in der ersten Halbperiode der Glühdraht (G) etwa zur Kathode, die Lochkathode (K) zur Anode werden; es werden daher *Elektronen* auf die Antikathode (A) auftreffen. In der nächsten Halbperiode ist (K) zur Kathode und der Glühdraht (A) zur Anode geworden; jetzt arbeitet das Rohr als *Kanalstrahlenrohr*: Aus der Bohrung der Kathode (K) treten Kanalstrahlen gegen (A) aus. Die Geschwindigkeit der abwechselnd aus der Lochkathode

[1]) J. E. Lilienfeld, Ber. d. Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss. zu Leipzig, Math.-phys. Kl., **66**, 76—79, 1914.

[2]) Derselbe, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik **16**, 105—189, 1919.

austretenden Elektronen und Kanalstrahlen wird nun verschieden sein und es werden daher — wenigstens in einem Teil jeder Periode — *gleichzeitig* Elektronen und Kanalstrahlen hoher Geschwindigkeit die Antikathode erreichen[1]).

Man könnte annehmen, daß es die *gleichzeitige Gegenwart von Elektronen und Ionen* ist, welche das Auftreten der blauen Leuchterscheinung an der Antikathode des Lilienfeldrohres hervorruft. Hierzu wurden nun Versuche unternommen, bei denen auf eine nicht radioaktive Substanz gleichzeitig Ionen und Elektronen einwirkten. Diese Versuche sollten gleichzeitig dazu dienen, die am *Thorium* bei Kathodenstrahlbombardement vorliegenden Verhältnisse bis zu einem bestimmten Grade auf anderem Wege zu realisieren; die hierbei gegen die Anode aus beliebigem Material gerichteten positiven Ionen würden also mit den α-Teilchen, welche vom Thorium emittiert werden, in Parallele zu setzen sein. Es war anzunehmen, daß sich durch derartige „*Modellversuche*" ein Einblick in den Mechanismus gewinnen ließ, welcher zum Auftreten der blauen Leuchterscheinung am Thorium und den übrigen radioaktiven Substanzen führt.

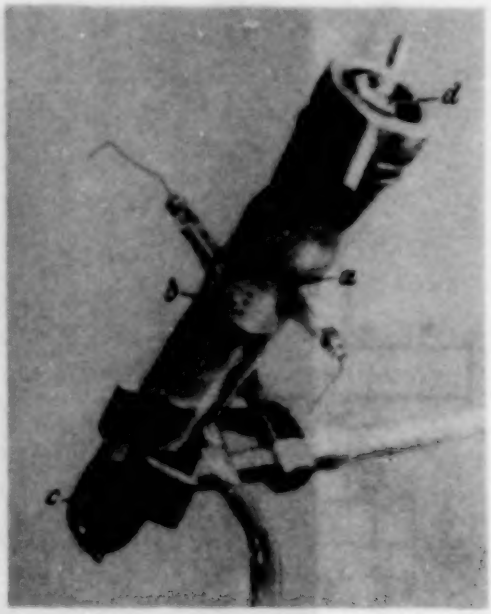


Fig. 5.
Kanalstrahlenrohr mit Lenardfenster.
a = Präparathalter, b = Lochkathode,
c = Anode, d = Lenardfenster.

Fig. 5 gibt ein Kanalstrahlenrohr der zunächst benutzten Bauart wieder. Das zu untersuchende Präparat, welches an einem ringförmigen

---

[1]) Im Zusammenhang hiermit sei auf eine Beobachtung hingewiesen, welche Vegard (Comm. Leiden **16**, Nr. 175, 1925) bei seinen Versuchen zur Erzeugung des *Nordlichtspektrums* gemacht hat und welche eine gewisse Ähnlichkeit mit den Bedingungen beim Lilienfeldrohr aufweist: Bei der Anordnung von Vegard war ein Kupferstab mit verfestigtem Stickstoff an der Stelle angeordnet, an welcher sich die Antikathode des Lilienfeldrohres befindet. Auch bei Gleichrichtung durch ein Ventilrohr erhält Vegard nicht nur Elektronen, welche gegen den Kupferstab geschleudert werden, sondern immer auch „*retrograde Strahlen*", welche physikalisch mit Kanalstrahlen identisch sind und welche aus der Bohrung der Lochkathode austreten; die Intensität dieser Strahlen war jedoch (nach Ablenkungsversuchen mit einem Magneten) klein gegenüber der der Kathodenstrahlen.

Halter (*a*) befestigt ist, wird von unten her von einem schwach divergenten Kanalstrahlenbündel getroffen, welches bei geeigneter Wahl des Gasdrucks nur aus der mittleren Bohrung von 2 mm Durchmesser der Lochkathode (*b*) austritt. Am oberen Ende des Rohres ist ein *Lenardfenster* (*d*) aus Aluminium- oder Nickelfolie von 0,01 mm Stärke angeordnet, welches von einer gekühlten Lochplatte mit Bohrungen von 0,8 mm Durchmesser getragen wird und welches dazu dient, von außen her Kathodenstrahlen in das Rohr

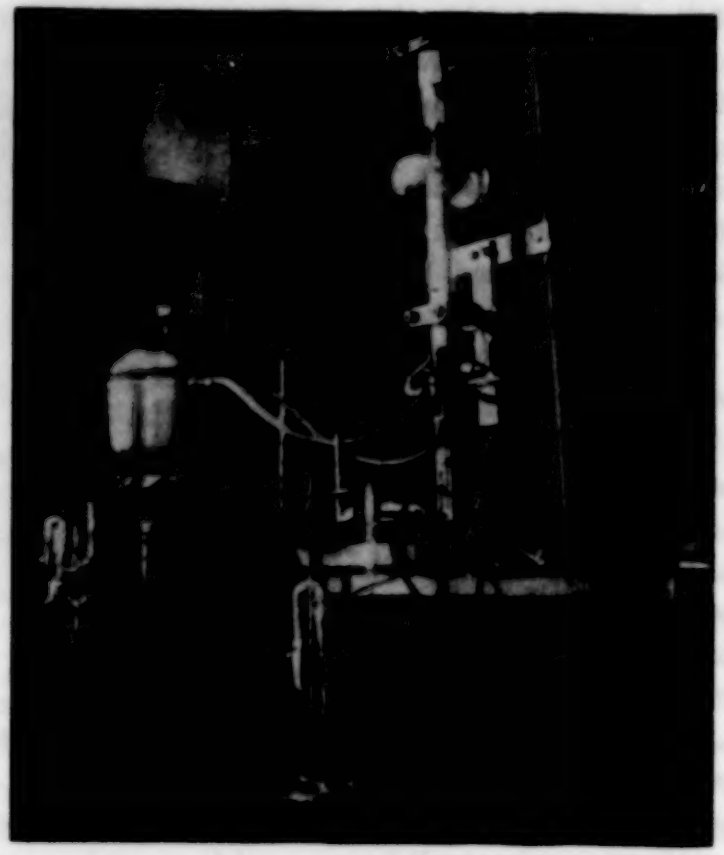


Fig. 6.
Kanalstrahlenrohr unter einem Hochvoltkathodenstrahlrohr.
a = Kanalstrahlenrohr, *b* = Kathodenstrahlrohr, *c* = Lenardfenster des Kathodenstrahlrohres, *d* = Lenardfenster des Kanalstrahlenrohres.

eintreten zu lassen. Das Rohr lag an einer Quecksilberdiffusions- und einer rotierenden Ölpumpe; zur Härteregulierung diente ein Nadelventil, als Spannungsquelle der in Mitteilung II erwähnte Stufentransformator mit Wehneltgleichrichter. Die ganze Anordnung befand sich an einem Stativ und konnte unter das Kathodenstrahlrohr der Fig. 12 (Mitteilung IV) gebracht werden. Fig. 6 zeigt die Gesamtanordnung. *Wird jetzt als Präparat im Kanalstrahlenrohr eine dünne Folie verwendet, durch*

welche die Kathodenstrahlen hindurchgehen können, so ist es möglich, gleichzeitig auf die Unterseite des Präparates Kanal- und Kathodenstrahlen einwirken zu lassen.

Als Präparat diente eine dünne *Aluminiumfolie* (Stärke 0,0089 mm), welche zwischen zwei Metallringe eingespannt wurde; sie war wohl für die benutzten Kathoden-, nicht aber für die Kanalstrahlen durchlässig. Bei gleichzeitigem Betrieb des Kathodenstrahlrohres mit 120 kV_{max} und 0,9 mA und des Kanalstrahlenrohres zwischen 6 und 18 kV_{eff} ergab sich *in keinem Falle* eine Eigenemission des Präparates. Bei alleinigem Betrieb des Kathoden- bzw. des Kanalstrahlenrohres wurde lediglich ein Gasleuchten im Kanalstrahlenrohr bzw. die rötlich-violette Eigenemission der Kanalstrahlen beobachtet; auch bei Einführung anderer Präparate ergab sich der gleiche Befund, der Druck im Kanalstrahlenrohr war hierbei von der Größenordnung 10^{-2} bis 10^{-3} mm Hg. Um die Streuung der aus dem Kathodenstrahlrohr austretenden Elektronen beim Durchgang durch Luft zu vermeiden, wurde weiterhin folgendermaßen gearbeitet:

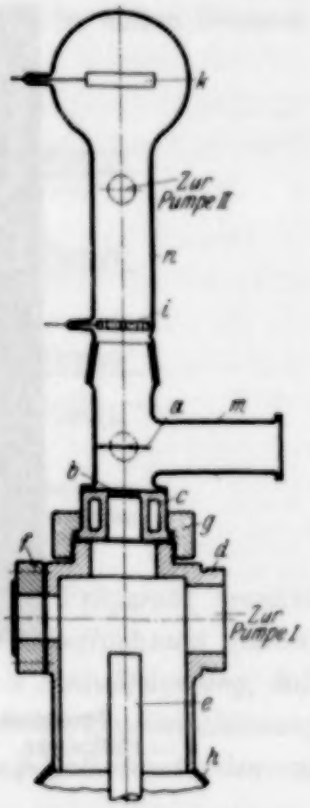


Fig. 7.
Philipsrohr mit Lenardfenster und Kanalstrahlenrohr.
a = Präparathalter, *b* = Lenardfenster, *c* = Halter für das Lenardfenster, gekühlt, *d* = Chromstahlteil des Philipsrohres, *e* = Einsatz mit Glühspirale, *f* = Kühlplatte mit Beobachtungsfenster, *g* = Überwurfmutter, *h* = Glasrohr des Philipsrohres, *i* = Lochkathode des Kanalstrahlenrohres, *k* = Anode des Kanalstrahlenrohres, *m* = Beobachtungsansatz mit Quarzglasfenster, *n* = Kanalstrahlenrohr.

Das bei den Versuchen der Mitteilung IV benutzte Philipsrohr wurde als *Kathodenstrahlrohr* betrieben — vgl. Fig. 7: An Stelle der Kupferantikathode wurde ein — zumeist gekühlter — Halter (*c*) mit Bohrungen von 2 mm Durchmesser eingebaut, welcher das Lenardfenster (*b*) von 10 mm Durchmesser trug. Unmittelbar auf das Lenardfenster wurde dann ein Kanalstrahlenrohr (*n*) gesetzt. Das Präparat befand sich auf dem ringförmigen Halter (*a*), welcher mittels eines Schliffes gedreht werden konnte. Gegenüber dem Präparat war ein Beobachtungsansatz (*m*) mit Quarzglasfenster angeordnet. Im übrigen dürfte die Figur durch den beigefügten Text verständlich sein.

Das Philipsrohr wurde mit Hilfe des in Mitteilung IV erwähnten Aggregates von Koch & Sterzel in Grätzschaltung betrieben (Anode geerdet), das Kanalstrahlenrohr mit dem oben erwähnten Stufentransformator

mit Gleichrichter (Kathode geerdet). Das Kanalstrahlenrohr wurde geschwärzt, um einen Einfluß der durch Kathodenstrahlen hervorgerufenen grünen Glasfluorescenz auf die Beobachtungen auszuschließen. Beide Rohre lagen je an einer Quecksilberdiffusions- und einer rotierenden Ölpumpe. In Fig. 8 ist ein Lichtbild der Gesamtanordnung wiedergegeben.

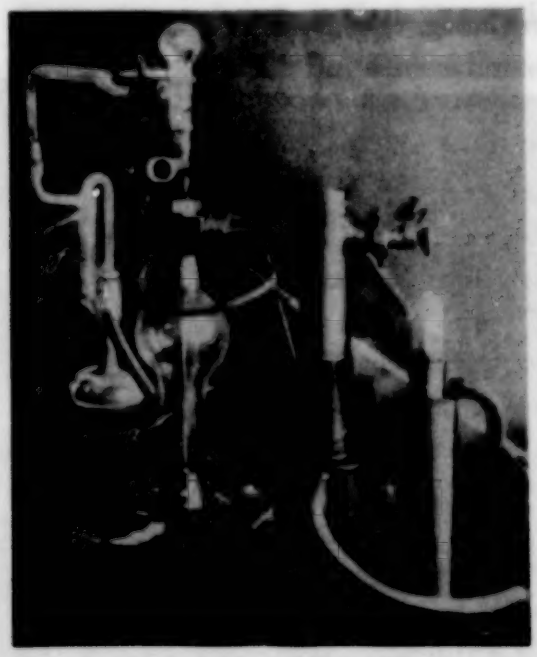


Fig. 8.
Gesamtanordnung des Philipsrohres mit Kanalstrahlenrohr.
a = Philipsrohr, b = Kanalstrahlenrohr, c = Halter für Lenardfenster, d_1, d_2 = Nadelventile, e, f = Hochvakuumpumpen.

Wurde nun eine *Aluminium-* oder eine *Kupferfolie* (Stärke 0,0089 bzw. 0,015 mm) als Präparat in das Kanalstrahlenrohr gebracht, so wurden bei verschiedenen Betriebsbedingungen Spektren erhalten, deren Mikrophotometerkurven in Fig. 9 wiedergegeben sind: Die oberste Kurve ergab sich bei alleinigem Kanalstrahlenbetrieb (18 kV_{eff}) und Verwendung einer *Aluminiumfolie* als Präparat, die mittlere Kurve bei alleinigem Betrieb des Kathodenstrahlrohres (46 kV_{max} und 1 mA) und *Kupferfolie*. Die unterste Kurve endlich wurde bei alleinigem Betrieb des Kanalstrahlenrohres und Verwendung der *Kupferfolie* unter den obigen Bedingungen erhalten; sie ist identisch mit der Kurve, welche bei gleichzeitigem Betrieb des Kanal- und des Kathodenstrahlrohres und einer Kupferfolie als Präparat erhalten wird.

In sämtlichen Spektren treten einige Quecksilberlinien und die negative und zweite positive Gruppe der Stickstoffbanden (wenigstens zum Teil)

auf, welche in Tabelle 3 der Mitteilung IV aufgeführt sind. *Ein Kontinuum wird hingegen in keinem Falle erhalten.* Angemerkt sei, daß in der untersten Kurve der Fig. 9 die stärkste *Linie des Kupfers* bei 3248 Å erhalten wird; ihr Auftreten ist offenbar in einer teilweisen *Verdampfung* des Materials der Folie unter der Einwirkung von Kanalstrahlenbombardement begründet. Das negative Ergebnis der Versuche änderte sich auch nicht, wenn Spannungen und Stromstärken der beiden Rohre in weiten Grenzen

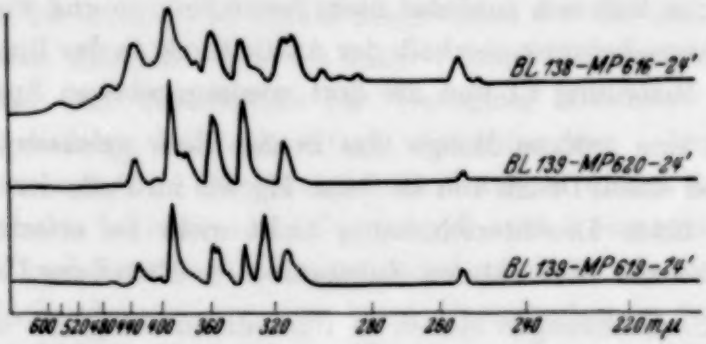


Fig. 9.
Mikrophotometerkurven für: Aluminiumfolie + Kanalstrahlen, Kupferfolie + Kathodenstrahlen, Kupferfolie + Kanalstrahlen.

geändert wurden oder wenn verschiedene Folien als Präparate benutzt wurden. Zahlreiche, tagelang ausgedehnte Spektralaufnahmen hatten immer das gleiche Resultat. *Es ergibt sich somit als Schlußfolgerung, daß — bei den hier benutzten Drucken — das Auftreten der blauen Leuchterscheinung nicht auf eine gleichzeitige Einwirkung von Kanal- und Kathodenstrahlen auf beliebige Metalle zurückgeführt werden kann.*

IV. Gasrohre.

A. Abgeschmolzene Rohre. Weiterhin wurden Versuche mit älteren, abgeschmolzenen Röntgenrohren vorgenommen, bei welchen die Entladung durch Ionenstoß aufrecht erhalten wird. Bei diesen Rohren ergab sich, daß die *blaue Leuchterscheinung* an der Antikathode dann auftritt, wenn das Rohr *fast hart* ist. Sie wird unabhängig vom Material der untersuchten Antikathoden (Platin bzw. Wolfram) erhalten. Bei völlig hartem Rohr findet kein Stromdurchgang mehr statt und die Antikathode bleibt dunkel; bei weichem Betrieb ist nur die Gasentladung zu erkennen, während die blaue Leuchterscheinung nicht mehr beobachtet werden kann.

B. Philipsrohr. Wird ein mit Aluminiumhohlkathode und gekühlter Antikathode ausgerüstetes Philipsrohr evakuiert und gleichzeitig Spannung

an das Rohr gelegt, so wird ebenfalls — kurz bevor das Rohr völlig hart ist — die *blaue Leuchterscheinung* an der Anodenoberfläche und zwar *unabhängig vom Material der Anode* kurzzeitig beobachtet (Spannung etwa 45 kV_{max}). Es kann auch derart vorgegangen werden, daß bei Hochvakuum Spannung an das Philipsrohr gelegt und dann mit Hilfe des Nadelventils (Mitteilung IV) eine *ganz geringe Menge Luft in das Rohr* gelassen wird — der Druck ist hierbei von der Größenordnung 10^{-4} mm Hg. Jetzt ist es möglich, auch hier die blaue Leuchterscheinung an der Anodenoberfläche zu erhalten; es läßt sich zunächst nicht feststellen, ob und wie weit sich die blaue Leuchterscheinung oberhalb der Antikathode in das Rohr erstreckt — vgl. hierzu Mitteilung VI und die dort wiedergegebenen Spektren.

Sobald eine größere Menge Gas in das Rohr gelassen wird — etwa entsprechend einem Druck von 10^{-3} mm Hg wie im Falle der Mitteilung IV, — ist die blaue Leuchterscheinung nicht mehr zu erfassen (außer bei Antikathoden aus radioaktiven Substanzen — Mitteilung IV).

Diese Beobachtungen stehen in Übereinstimmung mit der bekannten Tatsache, daß an *Röntgen-, Ventil-* und *Elektronenrohren beliebiger Bauart*, sowie bei der *Glühlampenfabrikation* das Auftreten einer blauen Leuchterscheinung während eines bestimmten Stadiums des Evakuierens bei Elektronenbombardement beobachtet werden kann, daß jedoch die blaue Leuchterscheinung bei Erreichung von Hochvakuum in den Rohren wieder verschwindet.

Zu der gleichen Gruppe von Erscheinungen ist auch der *„blaue Lichtbogen"* zu zählen, welcher bereits von Wood[1]) unter gleichzeitiger starker Anodenzerstäubung erhalten wurde, wenn bei dem „höchsten" Vakuum gearbeitet wurde, welches mit den Mitteln der damaligen Zeit erzeugt werden konnte. Auch Compton und Langmuir[2]) berichten über das Auftreten einer blauen Leuchterscheinung, wenn in ein Hochvakuumrohr Kalium eingeführt wird. Endlich sei auch auf die nach Abschluß der obigen Untersuchungen erfolgten Veröffentlichungen von Mohler und Boeckner[3]) und Taylor[4]) verwiesen, welche auch bei niedrigen Spannungen und hohen Stromstärken das Auftreten kontinuierlicher Spektren im Sichtbaren in Gegenwart von Cäsiumdampf usw. erhalten konnten.

---

[1]) R. W. Wood, Phys. Rev. **5**, 1—10, 1897.

[2]) K. T. Compton u. J. Langmuir, Rev. Modern Phys. **2**, 123—242, 1930.

[3]) F. L. Mohler u. C. Boeckner, Bur. Stand. Journ. of Res. **6**, 673—681, 1931; Phys. Rev. **37**, 1685, 1931.

[4]) L. S. Taylor, Phys. Rev. **37**, 1684, 1931.

V. Diskussion der Versuchsergebnisse.

Überblickt man die Ergebnisse der dargestellten Versuche, so zeigt es sich, daß die blaue Leuchterscheinung an nicht radioaktiven Metallen dann erhalten werden kann, wenn *ganz geringe Gasmengen* im Rohre vorhanden sind. Weder in Hochvakuumrohren bei einem Druck von $< 10^{-5}$ mm Hg, noch in Gegenwart größerer Gasmengen (Druck 10^{-2} bis 10^{-3} mm Hg etwa) ist die blaue Leuchterscheinung (außer an radioaktiven Substanzen) zu beobachten.

Bereits in der Arbeit[1]) ist darauf hingewiesen worden, daß Lilienfeld der Ansicht war, daß sein Rohr ein äußerst hohes Vakuum aufweist, daß aber tatsächlich mit den damals zur Verfügung stehenden Mitteln ein geringer Gasgehalt im Rohre kaum zu vermeiden war — vgl. dazu die vielfache Verwendung von Calcium usw. als Getter in diesen Rohren. Tatsächlich erwähnen Lilienfeld[2]), Coolidge[3]) und Seemann[4]), daß das Lilienfeldrohr auch bei Gasgehalt einwandfrei arbeitet. Als Haupteinwand gegen das Vorhandensein von Gas- und Dampfresten in seinem Rohre führt Lilienfeld[5]) an, daß das Spektrum der blauen Leuchterscheinung kontinuierlich ist und keine Linien auftreten — eine Annahme, welche durch die mitgeteilten Versuche als widerlegt gelten kann. Wir können daher schließen, daß bei Elektronenbombardement der Antikathode *die im Lilienfeldrohr auftretende blaue Leuchterscheinung auf den geringen Gasgehalt dieses Rohres zurückzuführen ist* — entsprechend einem Druck von der Größenordnung 10^{-4} mm Hg.

VI. Anodenzerstäubung im Lilienfeldrohr.

Bekanntlich ist bei den Lilienfeldrohren immer Anoden- und (in geringerem Maße) Kathodenzerstäubung bemerkbar, welche allmählich dazu führt, daß die Wand des Rohres von innen her beschlagen wird. Nach einem Hinweis, welchen Herr Dr. J. E. Lilienfeld, Malden (Mass.), freundlichst mir gegenüber machte, ist es sehr leicht möglich, die Ausbildung kleiner kraterförmiger Vertiefungen auf der ganzen Anodenoberfläche

---

[1]) F. Rother u. W. M. Cohn, Phys. ZS. **31**, 687—691, 1930.

[2]) J. E. Lilienfeld, Phys. ZS. **20**, 280—282, 1919; Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik **16**, 105—189, 1919.

[3]) W. D. Coolidge, Phys. Rev. **2**, 409—430, 1913.

[4]) H. Seemann, Phys. ZS. **22**, 581—582, 1921; ZS. f. Phys. **55**, 371—373, 1929.

[5]) J. E. Lilienfeld, Phys. ZS. **20**, 280—282, 1919; Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik **16**, 105—189, 1919; Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstr. **26**, 393—398, 1919.

seiner Rohre zu beobachten — eine Erscheinung, welche insbesondere nach längerer Betriebsdauer der Rohre auftritt. Wir haben also hier den gleichen Befund wie in den Mitteilungen II u. f., bei denen ebenfalls Zerstäubung der Anode (und in geringerem Maße der Kathode) gleichzeitig mit dem Auftreten der blauen Leuchterscheinung erhalten wird.

VII. Polarisation, Röntgenstrahlung.

Bei den obigen Versuchen konnte in Übereinstimmung mit den Mitteilungen II bis IV in *keinem* Falle eine Polarisation der blauen Leuchterscheinung nachgewiesen werden, während Röntgenstrahlung auch hier auftrat.

Lilienfeld[1]) und Lilienfeld und Rother[2]) gaben im Gegensatz hierzu an, daß die blaue Leuchterscheinung an der Antikathode der Lilienfeldrohre *vollständig linear polarisiert* ist. Hingegen konnte Seemann[3]) bei Gasröntgenrohren ebenfalls keine Polarisation nachweisen. Hierzu ist nun folgendes zu bemerken: Betrachtet man die von Lilienfeld[4]) und Lilienfeld und Rother[5]) als Fig. 1 dargestellte Versuchsanordnung, so erkennt man, daß zur Abschirmung der Röntgenstrahlung von den für Polarisationsmessungen bzw. spektrographische Aufnahmen benutzten Apparaturen ein *Bleiglasfilter* von 15 mm Stärke diente. Dieses Bleiglasfilter befand sich zwischen der Glaswandung des Lilienfeldrohres und einem Bleischirm von 2 mm Stärke, welcher nur etwa $^1/_3$ des Durchmessers des Bleiglases für die Beobachtung frei ließ.

Die Glaswandung des Lilienfeldrohres dürfte — zumal ohne besonderen Beobachtungsansatz gearbeitet wurde — von innen her in der üblichen Weise durch Anodenzerstäubung (vgl. oben) — vielleicht auch nur in geringem Maße — metallisch beschlagen gewesen sein. Es ist nun leicht einzusehen, daß bei Anlegen von Hochspannung an das Rohr für das Bleiglasfilter die Bedingungen des *elektrooptischen Kerreffektes* gegeben sind und daß infolgedessen eine *Doppelbrechung im Bleiglas* zu erwarten ist — vgl. die Untersuchungen von Tauern[6]) an Bleigläsern. Somit erscheint es

---

[1]) J. E. Lilienfeld, Phys. ZS. **20**, 280—282, 1919; Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik **16**, 105—189, 1919.

[2]) Derselbe u. F. Rother, Phys. ZS. **21**, 249—256, 1920; Berichtigung: ebenda **21**, 360, 1920.

[3]) H. Seemann, ZS. f. Phys. **55**, 371—373, 1929.

[4]) J. E. Lilienfeld, Phys. ZS. **20**, 280—282, 1919; Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik **16**, 105—189, 1919.

[5]) J. E. Lilienfeld u. F. Rother, Phys. ZS. **21**, 249—256, 1920; Berichtigung: ebenda **21**, 360, 1920.

[6]) O. D. Tauern, Ann. d. Phys. **32**, 1064—1084, 1910.

sehr wohl möglich, daß die von Lilienfeld und Lilienfeld und Rother beobachtete Polarisation der blauen Leuchterscheinung durch den elektrooptischen Kerreffekt im Bleiglas bedingt war — zumal wenn man nach Lilienfeld und Rother[1]) als weitere Fehlerquellen die Rauhigkeiten des Antikathodenspiegelmetalls und die Anwesenheit von Staubpartikeln auf der Antikathode hinzunimmt.

VIII. Zusammenfassung.

1. Das Spektrum der blauen Leuchterscheinung an der Antikathode des Lilienfeldröntgenrohres und das Spektrum der blauen Leuchterscheinung am Thorium und an anderen festen Körpern weisen eine übereinstimmende Intensitätsverteilung auf.

2. Durch Versuche an Hochvakuum-Röntgenrohren verschiedener Bauart wurde nachgewiesen, daß die blaue Leuchterscheinung an der Antikathode bei nicht-radioaktiven Elementen bei einem Druck von $< 10^{-5}$ mm Hg nicht auftritt.

3. Mit Hilfe verschiedener Versuchsanordnungen wurden nicht-radioaktive Elemente gleichzeitig mit Kanal- und Kathodenstrahlen bombardiert, ohne daß es gelang, an den untersuchten Metallen das Auftreten der blauen Leuchterscheinung zu beobachten.

4. Versuche an abgeschmolzenen und offenen Gasröntgenröhren ergaben das Auftreten der blauen Leuchterscheinung an beliebigen Antikathodenmetallen, wenn die Rohre bei einem Druck von etwa 10^{-4} mm Hg betrieben wurden.

5. Die blaue Leuchterscheinung zeigte keine Polarisation; gleichzeitig mit dem Auftreten der blauen Leuchterscheinung wurde Röntgenstrahlung erhalten.

6. Das Auftreten der blauen Leuchterscheinung an der Antikathode des Lilienfeldrohres wird dadurch erklärt, daß in dem Rohre geringe Gasreste vorhanden sind.

7. Im Lilienfeldrohr wird gleichzeitig mit dem Auftreten der blauen Leuchterscheinung Anoden- und (in geringerem Maße) Kathodenzerstäubung beobachtet.

8. Die von anderen Autoren erhaltene Polarisation der blauen Leuchterscheinung am Lilienfeldrohr wird auf das Auftreten des elektrooptischen

---

[1]) J. E. Lilienfeld und F. Rother, Phys. ZS. **21**, 249—256, 1920; Berichtigung: ebenda **21**, 360, 1920.

Kerreffektes in einem Bleiglas zurückgeführt, welches in den Strahlengang der Beobachtungsanordnung eingefügt war.

Die Mehrzahl der dargestellten Untersuchungen wurde im *Institut für Strahlenforschung der Universität Berlin* durchgeführt. Auch an dieser Stelle möchte ich mir erlauben, Herrn Prof. Dr. W. Friedrich verbindlichst für Überlassung der Arbeitsmöglichkeiten seines Instituts zu danken und für sein dauerndes Interesse und die Förderung der Untersuchungen. Mein Dank gebührt auch allen Herren und Firmen, welche die Experimente durch Überlassung von Materialien oder in anderer Weise gefördert haben.

Cambridge, Mass., 25. Juni 1931.

Über den Luftdruckkoeffizienten der harten Ultrastrahlung.

Von **W. Messerschmidt** und **W. S. Pforte** in Halle (Saale).

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 29. November 1931.)

Der Luftdruckkoeffizient der harten Ultrastrahlung (allseitig 10 cm Bleiabschirmung) ist im Mittelwert während der Meßdauer eines halben Jahres sehr konstant, ebenfalls die Strahlungsintensität, reduziert auf einen Barometerstand von 750 mm Hg. Bei schnell vorüberziehenden Barometertiefs zeigen sich Abweichungen vom mittleren Luftdruckkoeffizienten.

Bei der genauen Untersuchung der Ultrastrahlung zeigte sich bald eine Abhängigkeit der Strahlungsintensität vom Barometerstand. Myssowski und Tuwim[1]) gaben die ersten Messungen. Später sind genaue Messungen von G. Hoffmann und F. Lindholm[2]) sowie von E. Steinke[3]) veröffentlicht. Die Größe des (negativen) Luftdruckkoeffizienten ist von der bei den einzelnen Apparaturen angewandten Filterung der Strahlung abhängig. Die härteren Strahlungskomponenten haben sinngemäß einen kleineren Luftdruckkoeffizienten. Die in Halle während eines halben Jahres durchgeführten Dauerregistrierungen der Ultrastrahlung können über diese Fragen einiges Neue bringen.

Die Apparatur ist bereits beschrieben worden[4]). Die Kammern waren im Dachgeschoß des Physikalischen Instituts aufgebaut. Das zur Messung der harten Strahlung verwandte Gefäß war allseitig mit 10 cm Blei umgeben. Besonderer Wert wurde auf die Konstanthaltung aller Hilfsspannungen gelegt. Von einer Kammer liegen Messungen über 2923 Stunden vor. Für jeden Monat wurden (neben anderen Zusammenstellungen, über die bald berichtet wird) Luftdruck-Strahlungsdiagramme berechnet und gezeichnet. Aus den Messungen von sechs aufeinanderfolgenden Monaten ergibt sich, daß der Mittelwert der harten Strahlung sehr konstant bleibt. Beim Vergleich der einzelnen Luftdruck-Strahlungsdiagramme untereinander beträgt die mittlere Abweichung nur $\pm 0{,}09\%$. Steinke[5]) fand dagegen ein Ansteigen der Intensität (bei konstantem Barometerstand)

[1]) L. Myssowski u. L. Tuwim, ZS. f. Phys. **39**, 146, 1926.
[2]) G. Hoffmann u. F. Lindholm, Gerlands Beitr. z. Geophys. **20**, 12, 1928.
[3]) E. Steinke, ZS. f. Phys. **64**, 48, 1930.
[4]) W. S. Pforte, ebenda **65**, 92, 1930; G. Hoffmann, ebenda **69**, 703, 1931; W. S. Pforte, ebenda **72**, 511, 1931.
[5]) E. Steinke, l. c.

von Januar bis Mai[1]). Aus den Luftdruck-Strahlungsdiagrammen der einzelnen Monate ergibt sich ferner eine recht gute Konstanz der Größe des Luftdruckkoeffizienten. Fig. 1 zeigt das Diagramm für den Monat Mai 1931, das willkürlich als Beispiel aus den Monaten Januar bis Juni ausgwählt wurde. Die aus den Werten des halben Jahres berechnete Kurve gibt Fig. 2 wieder. Hier liegen die Meßwerte sehr gut auf der hindurch-

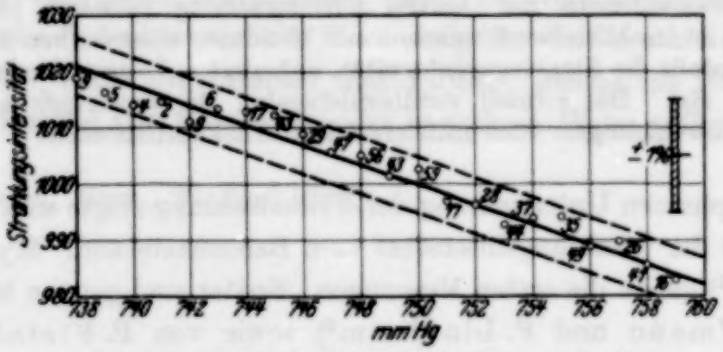


Fig. 1. Luftdruck-Strahlungsdiagramm, Mai 1931.

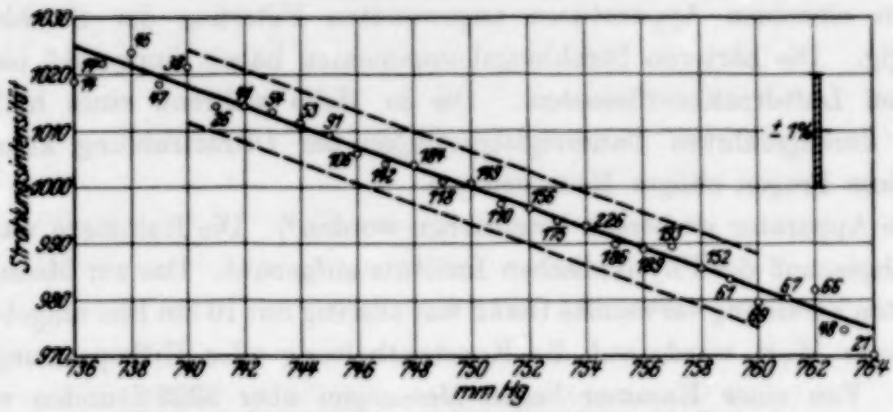


Fig. 2. Luftdruck-Strahlungsdiagramm, Januar bis Juni 1931.

gelegten Geraden. Die mittlere Schwankung der Einzelstundenwerte beträgt $\pm 0{,}65\%$ $\left(S = \pm\sqrt{\frac{\Sigma\delta^2}{n}}\right)$. Aus dem Mittelwert des Luftdruckkoeffizienten ($-1{,}78\%$/cm Hg) kann der Massenabsorptionskoeffizient bestimmt werden. Er ergibt sich zu $1{,}3 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}$.

Die Intensität der Strahlung ist also im Mittel gegeben durch die über der Apparatur lagernde Luftmenge, deren Masse als gleichförmig und pro-

[1]) Die Intensitätsschwankung von 3% im Verlauf eines Jahres, wie sie Steinke angibt, ist jedoch ein Anlaß zu Bedenken, da zwischen Anfang der Kurve im Januar und Ende im Dezember ein Sprung von etwa 3% vorhanden ist, wenn man den Gang der Intensitätswerte als jährliche Periode und nicht als Störung aus unbekannten Ursachen ansieht.

portional mit dem Luftdruck angenommen wird. In den Barometertiefs hat man aber Luft- und Luftdruckverteilungen, die diesen Normalannahmen nicht entsprechen[1]). Es bilden sich Zungen von Polarluft aus, die sich unter die Warmluftmassen (in wirbelähnlicher Weise) unterschieben. Die Luftmenge zeigt in vertikaler Richtung also starke Temperaturverschiedenheiten, die in zeitlicher Folge von mehreren Stunden große Veränderungen der Schichtungsverhältnisse von kalter und warmer Luft hervorrufen. Die Absorption wird in diesen verschiedenen Luftmassen verschieden groß sein. Es wurden die Barometerstände mehrerer in der Meßzeit vorübergegangener Tiefs addiert, d. h. gemittelt. Als Vergleichspunkt bei den einzelnen Tiefs diente der tiefste Barometerstand. Die Strahlungsintensität wurde ebenfalls gemittelt[2]). Die Ergebnisse sind in Fig. 3 (zeitliche Änderung des Barometerstandes) und in Fig. 4 (gemessene Intensitäten der Ultrastrahlung) dargestellt. In Fig. 4 sind dazu die Werte eingetragen, die sich aus der Mittelwertskurve der Luftdruckabhängigkeit (Fig. 2) ergeben. Man sieht, daß beim Eintreffen des Tiefs die Strahlung um etwa 0,5% zu klein ist. Einige Stunden nach Erreichen des Minimums stimmt die Strahlungskurve wieder mit der aus den Mittelwerten berechneten überein. Das dazugehörige Luftdruck-Strahlungsdiagramm zeigt Fig. 5. Es ergibt sich ein geschlossener Kurvenzug. Auch hieraus ist ersichtlich, daß zu Beginn

Fig. 3.

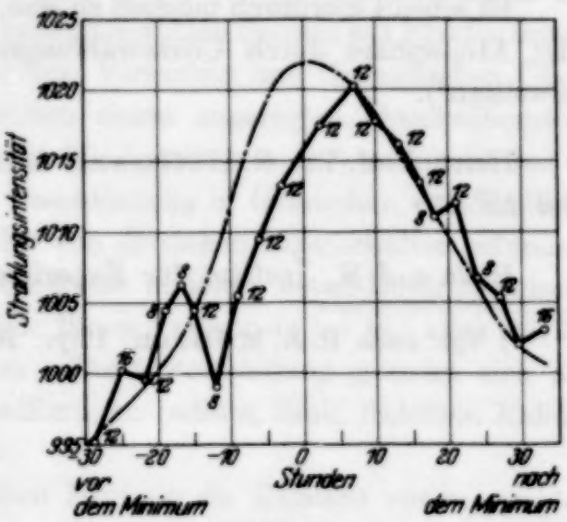


Fig. 4.

—·—·— Nach dem mittleren Barometereffekt zu erwartende Strahlungsintensität.

○—○—○ gemessene Strahlungsintensität.

[1]) A. Defant, Wetter und Wettervorhersage. Leipzig und Wien 1926.

[2]) Bei der Berechnung handelt es sich um folgende Tiefs: Tiefster Barometerstand: 1) 17. Januar 1931 8h; 2) 28. März 1931 12h; 3) 4. Mai 1931 5h.

des Tiefs die Strahlung zu klein ist, aber kurze Zeit nach dem Minimum wieder auf der eingezeichneten Mittelwertskurve verläuft.

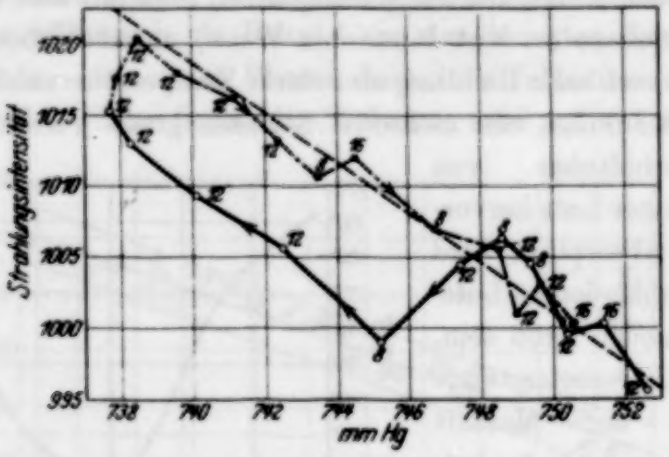


Fig. 5.

○–○–○ Strahlungsintensität vor Erreichen des Tiefs.
●– – –●– – – ● Strahlungsintensität nach Erreichen des Tiefs.
– – – – – mittlerer Barometereffekt.

Es scheint hierdurch möglich zu sein, die Kenntnisse über die Struktur der Atmosphäre durch Ultrastrahlungsmessungen in gewisser Weise zu erweitern[1]).

Herrn Prof. Dr. G. Hoffmann danken wir für die stete Förderung der Arbeit.

Halle a. d. S., Institut für Experimentalphysik.

[1]) Vgl. auch R. A. Millikan, Phys. Rev. **36**, 1595, 1930.

(Mitteilung der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung m. b. H., Osram-Konzern, Berlin.)

Über das Auftreten von Metall-Edelgasbanden in der positiven Säule elektrischer Entladungen.

Von **H. Krefft** und **R. Rompe** in Berlin.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 30. November 1931.)

In der positiven Säule elektrischer Entladungen in Gemischen von Thallium, Indium, Zink, Natrium, Kalium, Rubidium und Edelgasen werden an den stärkeren Metallinien Metall-Edelgasbanden beobachtet, deren charakteristische Eigenschaften außer vom Edelgas noch von den Atomniveaus des Metalls abhängen. Die Intensität der Banden nimmt mit wachsender Stromdichte relativ zu der Metallinie stark ab.

Bei Einstrahlung der Quecksilberresonanzlinie in Gemische von Quecksilber und Edelgas fand Oldenberg[1]) in der Fluoreszenzstrahlung in der Umgebung der reemittierten Resonanzlinie diffuse Banden mit Fluktuationen der Intensität, die er auf Grund von Versuchen und theoretischen Überlegungen einer Verbindung zwischen einem angeregten Quecksilberatom und einem Edelgasatom zuordnete. Wie bereits a. a. O.[2]) mitgeteilt, haben wir in der positiven Säule einer Gasentladung in Gemischen von Thallium und Edelgasen in Emission Banden von ähnlichen Eigenschaften gefunden. Untersuchungen an der positiven Säule anderer Metall-Edelgasgemische führten zu dem Ergebnis, daß diese Banden allgemein bei fast allen stärker angeregten Metallinien auftreten. Diese Feststellung gründet sich auf Beobachtungen, die außer an Thallium, an Indium, Zink, Natrium, Kalium und Rubidium gemacht wurden.

Da nach der Oldenbergschen Deutung die Existenz von angeregten Metallatomen Voraussetzung für das Zustandekommen dieser Banden ist, war es von vornherein wahrscheinlich, daß diese Banden, wenn irgendwo, dann in der positiven Säule von Gasentladungen der obengenannten Art auftreten müßten; die in der Säule vorhandenen Konzentrationen angeregter Atome sind wohl die höchsten bisher erreichten (etwa 10^{10} bis 10^{12} pro Kubikzentimeter).

In fast allen untersuchten Fällen war der Dampfdruck des Metalles etwa 1 mm, der Edelgasdruck etwa 2 bis 10 mm, die Stromdichte be-

[1]) O. Oldenberg, ZS. f. Phys. **47**, 184, 1928; **55**, 1, 1929.
[2]) H. Krefft u. R. Rompe, Naturwissenschaften **19**, 269, 1931.

wegte sich zwischen 0,1 und 20 Amp./cm² (entsprechend einer Stromstärke von 0,4 bis über 50 Amp.). Der Gradient betrug etwa 0,5 Volt/cm. Unter diesen Bedingungen wird in der positiven Säule infolge der sich einstellenden kleinen Elektronentemperatur das Edelgas praktisch nicht angeregt. Man kann also mit einigermaßen definierten Bedingungen rechnen[1]).

Die Banden lassen sich nach ihrem Aussehen in zwei Typen einteilen, wie sie in den beiden Fig. 1 und 2 schematisch dargestellt sind. Bei Typ 1 sind Fluktuationen nur andeutungsweise vorhanden, gut definierte Fluktuationen (eine bis drei) gibt es nur bei Fall 2. Allerdings tritt der Unterschied zwischen den beiden Typen nicht bei allen Metallen mit gleicher Schärfe hervor. Gemeinsam ist beiden Banden, daß sie stets auf der kurzwelligen Seite der Linie auftreten, und daß eine gut definierte

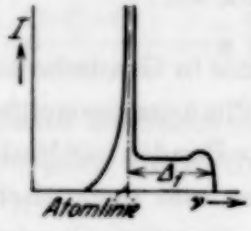


Fig. 1.
Metall-Edelgasbande vom Typus 1.
Δ_1 Abstand der kurzwelligen Kante der Bande von der Atomlinie. I sind relative Intensitäten.

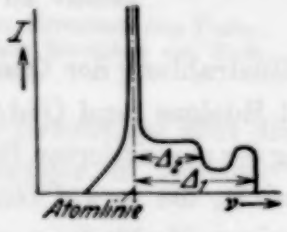


Fig. 2.
Metall-Edelgasbande vom Typus 2.
Δ_1 und Δ_2 wie in Fig. 1. In manchen Fällen tritt noch ein zweites Minimum der Insensität auf der kurzwelligen Seite der Atomlinie auf.

kurzwellige Begrenzung vorhanden ist, wobei jedoch der Abstand Δ_1 im Falle 2 stets größer ist als im Falle 1 (vgl. Figur). Eine ebensolche Begrenzung nach langen Wellen ist in einigen Fällen bei Banden vom Typus 2 beobachtet worden.

Während Oldenberg nur in Quecksilber und Argon bzw. Krypton Banden mit Fluktuationen erhielt, und Helium und Neon nur eine diffuse Linienverbreiterung nach beiden Seiten lieferten, treten in der positiven Säule auch bei Helium- und Neongrundgasfüllung Banden mit deutlichen Fluktuationen auf.

Die Intensität der Banden ist so groß, daß Belichtungszeiten von einigen Minuten mit einem Glasspektrographen vom Öffnungsverhältnis 1 : 10 und einer Spaltweite von 0,01 mm normal belichtete Aufnahmen

[1]) M. Pirani, Elektrot. ZS. **51**, 889, 1930; ZS. f. techn. Phys. **11**, 482, 1930; ZS. f. angew. Chem. **44**, 395, 1931. — Es sind dies dieselben Bedingungen, unter denen das Rekombinationsspektrum erhalten wird (vgl. auch H. Krefft, Phys. ZS. **32**, 948, 1931).

lieferten. Über die Versuchsapparatur soll hier nur soviel gesagt werden, daß die Entladungsröhren im elektrischen Ofen auf Temperaturen gehalten wurden, bei welchen ausreichender Metalldampfdruck im Rohr herrschte. Diese lagen mitunter sehr an der Grenze des Erreichbaren, z. B. bei In in der Nähe von 1200° C. Da es bekannt ist, daß saubere Anregungsverhältnisse in der positiven Säule nur bei Abwesenheit jeglicher Verunreinigungen zu erwarten sind, wurde mit Durchströmung gearbeitet, wobei das Edelgas ständig zirkulierte und durch besondere Reinigungsvorrichtungen sehr rein erhalten wurde.

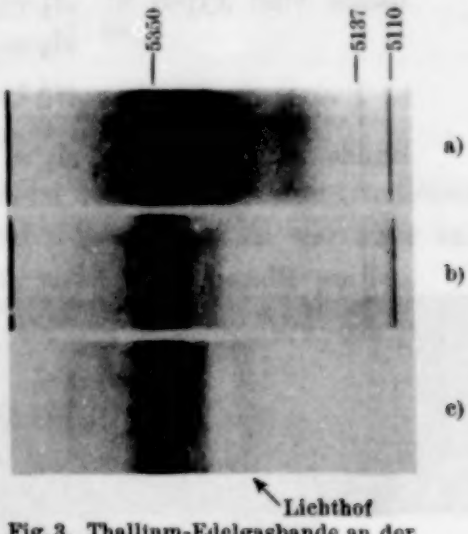


Fig. 3. Thallium-Edelgasbande an der Linie 5350 ($2\,^2S_{1/2} - 2\,^2P_{3/2}$).
a) Helium, b) Neon. c) Argon.

Im folgenden sind die aufgefundenen Banden nach Elementen geordnet zusammengestellt:

I. Thallium. a) $\lambda = 5350$ Å; Übergang: $2\,^2S_{1/2} \rightarrow 2\,^2P_{3/2}$. Die Temperatur betrug 600 bis 850° C; die Stromdichte etwa 1 Amp./cm² (s. Fig. 3).

Abstände der kurzwelligen Grenze der Fluktuationen von der Atomlinie in cm^{-1} (der eingeklammerte Wert gibt die Differenz $\Delta_1 - \Delta_2$):

	He		Ne		Ar	
Δ_1	576	(165)	249	(149)	173	(73)
Δ_2	411	(273)(?)	100		100	
Δ_3	138 (?)					

Die Bedeutung von Δ_1, Δ_2 ersieht man aus Fig. 1 und 2. [Die mit (?) versehenen Werte sind unsicher.]

Die an der Linie 5350 auftretenden Banden gehören dem Typus 2 an.

b) $\lambda = 3776$ Å; Übergang: $2\,^2S_{1/2} \rightarrow 2\,^2P_{1/2}$. Mit Ar wurde eine Bande vom Typus 1 aufgefunden. (Aufnahmen dieser Bande mit Ne und He liegen nicht vor.)

II. Indium. In wurde nur mit Ne untersucht (vgl. Fig. 4). Die Schwierigkeit bei der Untersuchung von In lag an seinem geringen Dampfdruck, so daß mit hohen Temperaturen gearbeitet werden mußte (1200° C),

die die Lebensdauer des Quarzentladungsgefäßes stark herabsetzten. Die Stromdichte betrug 0,5 Amp./cm².

a) $\lambda = 4511$; Übergang: $2\,^2S_{1/2} \rightarrow 2\,^2P_{3/2}$.

Bande vom Typus 2: $\Delta_1 = 218\ \mathrm{cm}^{-1}$, $\Delta_2 = 102\ \mathrm{cm}^{-1}$ (116),

b) $\lambda = 4102$; Übergang: $2\,^2S_{1/2} \rightarrow 2\,^2P_{1/2}$.

Bande vom Typus 1: $\Delta_1 = 120\ \mathrm{cm}^{-1}$.

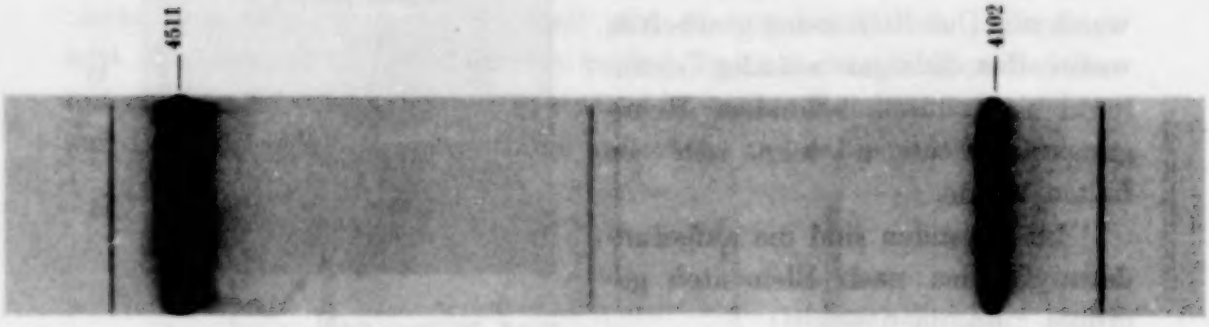


Fig. 4. Indium-Neonbanden an den Linien 4511 ($2\,^2S_{1/2} - 2\,^2P_{3/2}$) und 4102 ($2\,^2S_{1/2} - 2\,^2P_{1/2}$).

III. Natrium. Aufnahmen mit Ne; Temperatur 400°; $I = 1$ Amp./cm². Das Entladungsrohr bestand aus natriumfestem Glase (bei K und Rb wurden ebenfalls Spezialgläser verwendet).

$\lambda = 3302$; Übergang: $3\,^2P - 1\,^2S$.

Bande vom Typus 1: $\Delta_1 = 120\ \mathrm{cm}^{-1}$.

Eine Bande vom gleichen Typus mit wesentlich kleinerer Intensität wurde an der Resonanzlinie gefunden.

IV. Kalium. Aufnahmen mit Ne; Temperatur etwa 450 bis 500°; Stromdichte 0,5 bis 1 Amp./cm².

$\lambda = \begin{cases} 4044\ \text{Å}; \text{ Übergang: } 3\,^2P - 1\,^2S. \\ 4047. \end{cases}$

Bande vom Typus 1: $\Delta_1 = 61\ \mathrm{cm}^{-1}$.

Eine schwächere Bande vom selben Typus an der Resonanzlinie.

V. Rubidium. Aufnahmen mit Ne; Temperatur 400°, $I = 0{,}5$ Amp./cm².

$\lambda = \begin{cases} 4202\ \text{Å}; \text{ Übergang: } 3\,^2P \rightarrow 1\,^2S. \\ 4216. \end{cases}$

Bande vom Typus 1: $\Delta_1 = 62\ \mathrm{cm}^{-1}$.

An der Resonanzlinie eine Bande vom Typus 1.

VI. Zink. Aufnahmen mit Ne (vgl. Fig. 5); Temperatur 500° C; Stromdichte $I = 0{,}5$ Amp./cm².

a) $\lambda = 4811$ Å; Übergang: $2\,^3S_1 \rightarrow 2\,^3P_2$.

Bande vom Typus 2: $\Delta_1 = 234\ \text{cm}^{-1}$, $\Delta_2 = 104\ \text{cm}^{-1}$ (130).

b) $\lambda = 4680$ Å; Übergang: $2\,^3S_1 \rightarrow 2\,^3P_0$.

Bande vom Typus 1: $\Delta_1 = 130\ \text{cm}^{-1}$.

Nach langen Wellen hin trat bei allen Metall-Edelgaskombinationen eine diffuse Abnahme der Intensität auf. Eine Struktur war zwar andeutungsweise vorhanden, konnte jedoch nicht sichergestellt werden.

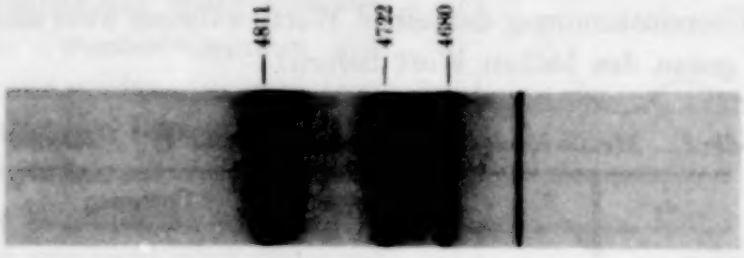


Fig. 5.
Zink-Neonbanden an den Linien
4811 ($2\,^3S_1 - 2\,^3P_2$) und 4680 ($2\,^3S_1 - 2\,^3P_0$).

Die für Thallium untersuchte Abhängigkeit des Abstandes Δ_1 vom Edelgas ergab (vgl. Tabelle und Fig. 6), daß dieser mit guter Annäherung proportional $1/\sqrt{G}$ ist, wobei G das Atomgewicht des Edelgases ist. Die Abstände der beiden kurzwelligsten Fluktuationen voneinander betragen für Tl und He 165, Tl und Ne 149, Tl und Ar 73 cm^{-1}; nimmt man die „Polarisierbarkeit" α[1]) der Edelgasatome an zu He $0{,}2 \cdot 10^{-22}$, Ne $0{,}4 \cdot 10^{-22}$, Ar $1{,}6 \cdot 10^{-22}$, so ergibt sich, daß diese Kantenabstände sich verhalten wie $\sqrt{\alpha^2/G}$.

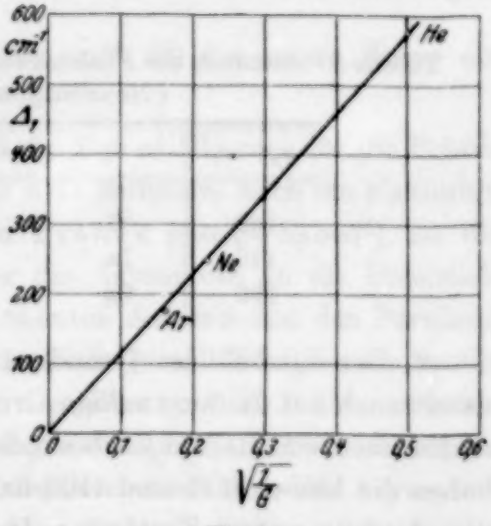


Fig. 6.
Abstand Δ_1 der kurzwelligen Kante in Abhängigkeit vom Atomgewicht des Edelgases. Thallium, $\lambda = 5350$ Å, Bande vom Typus 2.

Aus der Untersuchung der Banden von Ne mit verschiedenen Metallatomen ergibt sich zweierlei:

[1]) Vgl. z. B. O. Oldenberg, l. c.

1. Die kurzwellige Grenze der Banden ist innerhalb einer gewissen Grenze bei Typus 2 von dem Metallatom unabhängig, obwohl das Atomgewicht des Metalles im Verhältnis 1 : 3 (Zn : Tl) variiert:

Tabelle 1. Metall-Edelgasbanden vom Typus 2. Edelgas: Neon.

λ_1		Atomgewicht	Übergang
249	Tl	204,4	$2\,^2S_{1/2} - 2\,^2P_{3/2}$
218	In	114,8	$2\,^2S_{1/2} - 2\,^2P_{3/2}$
234	Zn	65,4	$2\,^3S_1 - 2\,^3P_2$

Bei den Banden vom Typus 1 erhält man ebenso in drei Fällen mit sehr guter Übereinstimmung denselben Wert, während zwei andere Metallatome fast genau den halben Wert liefern:

Tabelle 2. Metall-Edelgasbanden vom Typus 1. Edelgas: Neon.

λ_1		Atomgewicht	Übergang
120	In	114,8	$2\,^2S_{1/2} - 2\,^2P_{1/2}$
120	Na	23,0	$3\,^2P_{1/2} - 1\,^2S_{1/2}$
61	K	39,10	$3\,^2P_{1/2} - 1\,^2S_{1/2}$
62	Rb	85,5	$3\,^2P_{1/2} - 1\,^2S_{1/2}$
125	Zn	65,4	$2\,^3S_1 - 2\,^3P_0$

Der Abstand der beiden kurzwelligsten Fluktuationen voneinander liegt für Tl, In und Zn ebenfalls in derselben Größe:

Tabelle 3. Abstände der Fluktuationen für Neon bei verschiedenen Metallen (Bandentypus 2, Neonzusatz).

$\lambda_1 - \lambda_2$		Atomgewicht	Übergang
149	Tl	204,4	$2\,^2S_{1/2} - 2\,^2P_{3/2}$
116	In	114,8	$2\,^2S_{1/2} - 2\,^2P_{3/2}$
130	Zn	65,4	$2\,^3S_1 - 2\,^3P_2$

2. Der Einfluß des Grundzustandes auf den Typus der Bande und damit auch auf die kurzwellige Grenze ist unverkennbar, wie man aus den Aufnahmen von In und Zn besonders gut sehen kann (Fig. 4 und 5). Hier haben die Linien 4511 und 4102 bzw. 4811 und 4680 denselben oberen und verschiedene untere Zustände: In beiden Fällen gibt die Linie mit dem kleineren Totalimpuls j im unteren Zustand eine Bande des Typus 1, die mit dem größeren eine solche vom Typus 2.

Zur Deutung des Auftretens der Metall-Edelgasbanden sind bereits von Oldenberg einige Möglichkeiten angeführt worden, ohne daß er sich jedoch für eine bestimmte entscheiden konnte.

Bekanntlich lassen sich unsymmetrische Verbreiterungen von Atom- (Metall-) Linien sowie „Fluktuationen" in kontinuierlichen Spektren auf Grund der von Franck und seinen Mitarbeitern entwickelten Vorstellungen (Potentialkurven) erklären. Nimmt man für das Zustandekommen der Metall-Edelgasbanden Potentialkurven mit einem Minimum an, so folgt aus dem Auftreten der Fluktuationen auf der kurzwelligen Seite der Atomlinie sowie aus der von Oldenberg beobachteten Tatsache, daß die Banden auch in Absorption auftreten, daß auch der energetisch tiefer liegende Zustand ein Potentialminimum mit wenn auch nur wenigen gequantelten Kernschwingungen haben muß, und daß in irgendeinem Abstand der Partikel die Bindung im unteren Zustand fester sein muß, als im oberen. Das ist jedoch wenig wahrscheinlich, wenn die Bindung zwischen Metall- und Edelgasatom durch Polarisationskräfte zustande kommen soll. Es ist dann nicht einzusehen, warum die Bindung im unteren Zustand bei irgendeinem Partikelabstand fester sein soll, als im oberen, wenngleich sicher auch für die untere Kurve ein Potentialminimum anzunehmen ist.

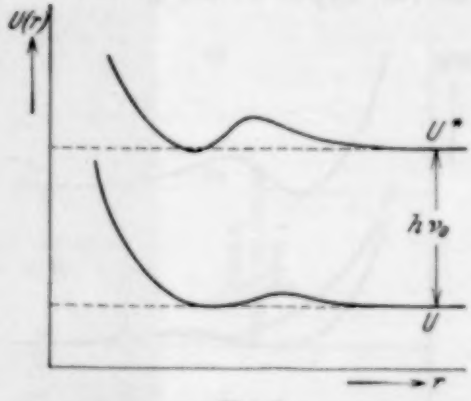


Fig. 7.
Verlauf der Potentialkurven mit einem Minimum und einem Maximum nach Born und Franck. U entspricht zwei unangeregten Partikeln, U^* einem unangeregten und einem angeregten ($h\nu_0$: Anregungsenergie).

Man darf wohl eher annehmen, daß die Potentialkurven für die Polarisationsverbindung Metall-Edelgas außer dem Minimum noch ein Maximum besitzen (vgl. Fig. 7). Wie Born und Franck gezeigt haben[1]), ist die Größe der überschüssigen Energie über die Asymptote an die Potentialkurve in der Hauptsache von dem Exponenten des zwischen den Partikeln wirkenden Kraftgesetzes abhängig, der im Falle Metall-Edelgas, wie bereits Oldenberg hervorgehoben hat, sicher besonders groß ist. Dann würden die kurzwelligen Fluktuationen Übergängen entsprechen, die aus bzw. zu Kernschwingungszuständen führen, welche energetisch über der Asymptote liegen, und zwar in der oberen Kurve höher als in der unteren, was bei der

[1]) M. Born u. J. Franck, Ann. d. Phys. **76**, 226, 1926.

anscheinend im oberen Zustande festeren Bindung durchaus plausibel erscheint. Die Diffusität der Kanten und das scharfe Abbrechen nach kurzen Wellen dürften auf die verkürzte Lebensdauer zurückgehen, die die Zustände oberhalb der Asymptote nach der Wellenmechanik besitzen.

Die Beobachtung der verschiedenen Bandentypen 1 und 2 bei demselben oberen und verschiedenen unteren Atomzuständen erlaubt es, den Verlauf der Potentialkurven für die beiden unteren Atomzustände qualitativ anzugeben. Die bessere Ausgeprägtheit der Fluktuationen bei Typus 2 deutet darauf hin, daß die Steilheit der Potentialkurve (dU/dr) für die untere Potentialkurve des Bandentypus 2 (großer Totalimpuls) kleiner ist als die für Typus 1; der größere Abstand (Δ_1) der kurzwelligen Grenze von der Atomlinie bei Typus 2, daß — nach Abzug der Energiedifferenz zwischen den beiden unteren Atomniveaus — die Kurve für das Atomniveau mit dem größeren Totalimpuls energetisch tiefer liegt, also die festere Bindung ergibt. Man kommt etwa auf die in Fig. 8 gezeichneten Verhältnisse.

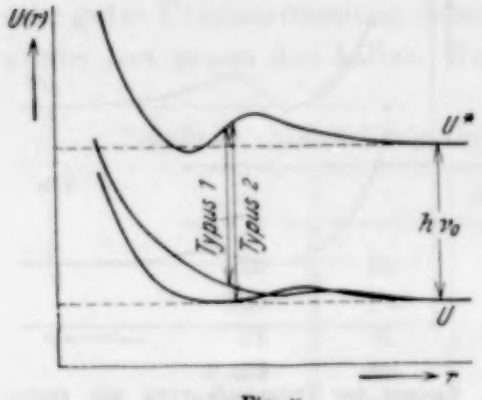


Fig. 8.
Verlauf der Potentialkurven beim Metall-Edelgasmolekül für Typus 1 und Typus 2. Die Energiedifferenz der beiden unteren Niveaus des Metallatoms ist = 0 gesetzt. $h\nu_0$ ist die Anregungsenergie des Metallatoms.

Der Abstand der Fluktuationen enthält außer der Größe der Kernschwingungsquanten in beiden Zuständen noch die Steilheiten (dU/dr) der Potentialkurven: es ist demnach nicht möglich, aus dem Abstand der Fluktuationen auf irgendwelche Kernschwingungsquanten zu schließen. In Anbetracht der geringen Meßgenauigkeit an diffusen Kanten kann man der oben angegebenen Beziehung zwischen den Fluktuationsabständen voneinander für Tl und He, Ne, Ar, die sich wie $\sqrt{\alpha^2/G}$ verhalten, kein allzu großes Gewicht beimessen.

Aus der kurzwelligen Grenze der Banden auf die Dissoziationsarbeit des Moleküls zu schließen, ist in diesem Falle sicher nicht zulässig. Der Abstand der kurzwelligen Begrenzung der Bande von der Atomlinie dürfte vielmehr in erster Näherung gleich der Differenz des Überschusses der Energie E des Moleküls über die Dissoziationsarbeit D für die beiden Zustände sein; nach Born und Franck[1]) ist die $E = D \cdot m/2$, wo m der

[1]) M. Born u. J. Franck, l. c.

Exponent des Kraftgesetzes zwischen den Partikeln ist; also bereits für $m > 2$ ist $E > D$. Demnach würde diese Differenz für Tl + He bzw. Ne, Ar sich verhalten wie $\sqrt{1/G}$ (s. Fig. 6).

Der Einfluß der Lebensdauer des oberen Zustandes des Atoms auf die Bildung der Banden ist von Oldenberg herangezogen worden, um das Ausbleiben von Edelgasbanden an den D-Linien in seiner Versuchsanordnung zu erklären. In positiven Säulen treten zwar an den Resonanzlinien der Alkalien Banden vom Typus 1 auf, jedoch mit relativ zu den Atomlinien

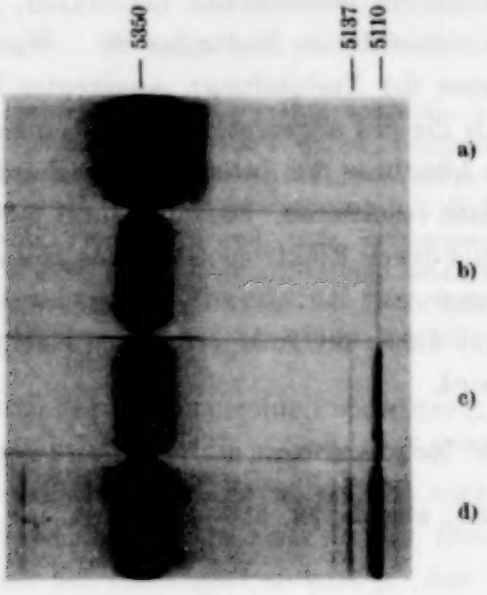


Fig. 9.
Thallium-Neonbande an der Linie 5350 ($2\,^2S_{1/2} - 2\,^2P_{3/2}$). Einfluß der Stromdichte auf die Intensität der Bande relativ zur Atomlinie, bei konstantem Druck. a) $J = 0{,}2$, b) $J = 1{,}0$, c) $J = 5{,}0$, d) $J = 25$ Amp./cm². Die Belichtungszeiten wurden so gewählt, daß die Linie 5350 annähernd gleiche Schwärzung hatte. Der kontinuierliche Untergrund auf d) rührt her vom Grenzkontinuum der Bergmannserie des Tl.

wesentlich kleinerer Intensität als z. B. an dem zweiten Gliede der Hauptserie. Eine Ausnahme macht Rubidium, allerdings war in diesem Falle der Dampfdruck erheblich größer als bei Natrium und Kalium, so daß eine Verlängerung der Lebensdauer der Resonanzlinie durch den Effekt der „eingeschlossenen Resonanz" möglich ist.

Es wurde weiterhin die Abhängigkeit der Intensität der Banden von der Stromdichte bei konstantem Metalldampfdruck untersucht (s. Fig. 9). Es zeigt sich, daß die Intensität (relativ zu der Atomlinie) mit steigender Stromdichte sehr stark abnimmt.

Die Intensität der Banden hängt in zweifacher Weise von der Stromdichte ab: Zunächst wird, wie die Versuche von Oldenberg gezeigt

haben, ein großer Teil der Moleküle aus angeregten Metallatomen und Edelgasatomen durch Dreierstöße entstehen. Die Intensität der Banden sollte also proportional der Zahl der angeregten Atome gehen, d. h. stets proportional der Intensität der Atomlinie sein. Die Intensität der Atomlinie nimmt nun, wie z. B. Ladenburg und Mitarbeiter[1]) gezeigt haben, nicht proportional der Stromdichte zu, da die Anregung vom angeregten Zustand aus in höhere Niveaus sowie Stöße zweiter Art mit Elektronen stärker als linear mit der Stromdichte anwachsen. Diese Effekte machen sich bei um so kleinerer Stromdichte bemerkbar, je größer die mittlere Lebensdauer des betrachteten Zustandes ist. Wenn man also annimmt, daß die Lebensdauer der Verbindung: Angeregtes Metallatom + Edelgasatom größer ist als die des angeregten Metallatoms allein, so würde daraus schon eine starke Abnahme der Intensität der Bande mit der Stromdichte relativ zur Atomlinie resultieren. Daneben kann jedoch eine direkte Dissoziation der Moleküle durch Elektronenstoß eine Rolle spielen, besonders, da nach den Messungen von Reichard[2]) anzunehmen ist, daß die Lebensdauer der Atomlinie durch die Anlagerung des Edelgasatoms nicht wesentlich modifiziert wird.

---

[1]) Vgl. z. B. H. Kopfermann u. R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **65**, 167, 1930.

[2]) H. Reichard, ebenda **70**, 516—518, 1931.

Über den Einfluß der Unterlage auf die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes dünner Platinschichten.

Von **G. Baintner** in Budapest.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 12. November 1931.)

Es wird für auf Minos- und Tempaxglasstreifen kathodisch zerstäubte Platinschichten experimentell nachgewiesen, daß deren Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes bzw. spezifischen Widerstandes von der Unterlage abhängt. — Als Ursache wird (in Übereinstimmung mit G. Braunsfurth) die verschieden große, durch Temperaturänderung hervorgerufene Deformation der Platinschichten auf Minos- und Tempaxunterlage betrachtet. — Auf Grund der Messungsergebnisse wird auch der Einfluß der Deformation auf den spezifischen Widerstand der Schichten geschätzt.

§ 1. In den Annalen der Physik erschien vor kurzem eine umfangreiche Arbeit von G. Braunsfurth[1]) über die elektrische Leitfähigkeit kathodisch zerstäubter dünner Metallschichten. Er untersucht auch die Widerstandsänderung der Schicht, welche infolge einer in der Stromrichtung vorgenommenen Pressung des Schichtträgers eintritt[2]). Aus diesem Pressungseffekt folgert er dann[3]), daß der Wärmeausdehnungskoeffizient des Schichtträgers auf die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes der Schicht von Einfluß sein muß, da die Verschiedenheit der Wärmeausdehnungen des Trägers und Metalles eine ähnliche Deformation und einen Spannungszustand der Schicht verursacht, wie jene, welche bei dem Pressungseffekt eintreten. Experimentell bestätigt Braunsfurth diese Folgerung nicht und hält sogar die Möglichkeit des experimentellen Nachweises für zweifelhaft, wobei er als Begründung hervorhebt, daß der „im Metall hervorgerufene Spannungszustand durch die Temperaturbewegung der Atome nach und nach beseitigt wird". Da es mir schon gelungen war, diesen Einfluß der Unterlage experimentell festzustellen, veranlaßte mich das Erscheinen der zitierten Arbeit, meine diesbezüglichen Ergebnisse mitzuteilen.

---

[1]) G. Braunsfurth, Ann. d. Phys. **9**, 385—418, 1931.
[2]) l. c. S. 402.
[3]) l. c. S. 413.

Tabelle

1	2	3	4	5	6	
Nummer der Gruppe	Glassorten der Gruppe	Schichtendicke $m\mu$	Temperaturintervall	Richtung der Temperaturänderung	Temperatur des Widers bei Minosunterlage $10^6 \cdot \alpha_T^{(M)}$	
I	TMT[1])	67	Z[2]) — NaCl	ab	420	
			NaCl — CO_2		416	
			CO_2 — NaCl	auf	436	
			NaCl — Z		421	
II	TMT	34	Z — NaCl	ab	434	
			NaCl — CO_2		419	
			CO_2 — NaCl	auf	424	
			NaCl — Z		429	
III	MTM	21	Z — NaCl	ab	409 408	Mittel 408,5
			NaCl — CO_2		390 388	389
			CO_2 — NaCl	auf	396 397	396,5
			NaCl — Z		406 403	404,5
IV	MTM	13,5	Z — NaCl	ab	403 405	404
			NaCl — CO_2		387 387	387
			CO_2 — NaCl	auf	392 392	392
			NaCl — Z		398 399	398,5

[1]) Es bedeutet „T“: Tempax, „M“: Minos.

[2]) Es bedeutet „Z“: Zimmertemperatur, „NaCl“: Temperatur der NaCl-Eis-Kältemischung, „CO_2“: Temperatur der CO_2-Alkohol-Kältemischung.

belle 1.

7		8	9a		9b	10a	10b
koeffizienten standes		Differenz der Temperaturkoeffizienten des Widerstandes				Differenz der Temperaturkoeffizienten des *spezifischen* Widerstandes bei verschiedenen Glassorten	
bei Tempaxunterlage		bei gleichen Glassorten	bei verschiedenen Glassorten			berechnet mit $\mu = 0{,}38$	berechnet mit $\mu = 0{,}5$
$10^6 \cdot \alpha_r^{(T)}$		$10^6 \cdot \delta$	$10^6 \cdot \left[\alpha_r^{(M)} - \alpha_r^{(T)}\right]$			$10^6 \left[\alpha_\varrho^{(M)} - \alpha_\varrho^{(T)}\right]$	
404 | 409	Mittel 406,5	5	16 | 11	Mittel 13,5	Mittel	Mittel	Mittel
400 | 394	397	6	16 | 22	19	18	12	8
413 | 410	411,5	3	23 | 26	24,5			
408 | 404	406	4	13 | 17	15			
413 | 419	416	6	21 | 15	18	16	10	6
403 | 407	405	4	16 | 12	14			
409 | 414	411,5	5	15 | 10	12,5			
407 | 412	409,5	5	22 | 17	19,5			
399		1	10 | 9	9,5	8	2	— 2
383		2	7 | 5	6			
389		1	7 | 8	7,5			
396		3	10 | 7	8,5			
392		2	11 | 13	12	10,5.	4,5	0,5
377		0	10 | 10	10			
384		0	8 | 8	8			
387		1	11 | 12	11,5			

§ 2. Untersucht wurden auf Minos- bzw. auf Tempaxglas kathodisch zerstäubte Platinschichten von geringer Dicke (13 bis 67 mμ). Nach Angaben von Schott & Gen. in Jena sind die Wärmeausdehnungskoeffizienten dieser Glassorten recht verschieden: $\gamma_M = 8{,}60 \cdot 10^{-6}$, $\gamma_T = 3{,}65 \cdot 10^{-6}$; also $\gamma_M - \gamma_T = 4{,}95 \cdot 10^{-6}$.

Die Herstellung der Schichten erfolgte mittels eines technischen Zerstäubungsapparates. Größe der Kathode 10×10 cm², die für die Messung in Betracht kommende durch Zerstäubung bedeckte Gesamtfläche umfaßt 4×2 cm². Die technische Art der Zerstäubung verbot mir leider die Untersuchung äußerst dünner Schichten, sie bewährte sich aber bei mitteldünnen für die Untersuchung des in Rede stehenden Effektes hinreichend gut.

Da bekanntlich das elektrische Verhalten dünner Metallschichten von der Art der Herstellung und der weiteren Behandlung wesentlich abhängt, wurde so verfahren, daß stets je drei Schichten gleicher Dicke eine Versuchsgruppe bildeten, wobei als Unterlagen der betreffenden Schichten abwechselnd entweder ein Minos- und zwei Tempax-, oder zwei Minos- und ein Tempaxstreifen dienten. Die einer Gruppe angehörenden drei Schichten wurden immer gleichzeitig in demselben Raum zerstäubt, auch späterhin immer gleichartig behandelt und gleichzeitig im selben Raum dicht nebeneinander gelagert durchgemessen. Daß zwei Schichten mit gleicher Unterlage innerhalb einer Versuchsgruppe gemessen wurden, diente zur Kontrolle.

Um eine während der Messung des Temperaturkoeffizienten eintretende künstliche Alterung der Schichten zu vermeiden, wurden die Temperaturintervalle unterhalb der Zimmertemperatur gewählt: die Messung des Widerstandes geschah außer bei der Zimmertemperatur bei zwei tieferen Temperaturen, die ich mit Kochsalz-Eis- bzw. mit Kohlensäureschnee-Alkohol-Kältemischungen herstellte. Die Widerstandsänderung war so hinreichend reversibel. Die Widerstandsmessung geschah nach der Wheatstoneschen Methode mit einer relativen Genauigkeit von 0,01%.

§ 3. Es wurden vier Schichtengruppen verschiedener Dicke untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Spalte 2 deutet an, wie in der betreffenden Gruppe die zwei Glassorten vertreten sind (M = Minos, T = Tempax). Spalten 6 und 7 enthalten die mittleren Temperaturkoeffizienten des Widerstandes (α_r), einzeln berechnet für die beiden Temperaturintervalle, und zwar nach folgender Formel:

$$\alpha_r \equiv \frac{r_2 - r_1}{(t_2 - t_1)\, r_0}, \qquad (1)$$

wo t_1 und t_2 die beiden Grenztemperaturen des betreffenden Intervalls, r_1 und r_2 die entsprechenden Widerstände sind, und r_0 den Widerstand bei 0° C bedeutet.

Die Vergleichung der Spalten 6 und 7 zeigt, daß *die Schichten auf Tempax ausnahmslos einen kleineren Temperaturkoeffizienten haben als diejenigen auf Minos.* Das entspricht auch der Erwartung, da — steigende Temperatur angenommen — die Schichten auf Tempax eine größere

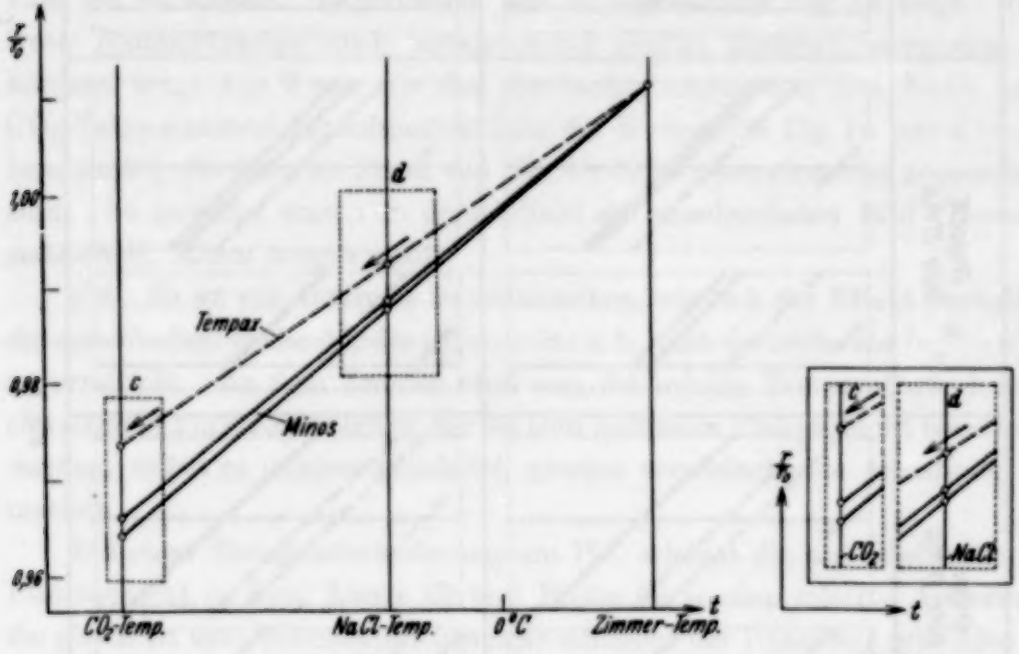


Fig. 1a. Fig. 1b.

Fig. 1a und 1b. Diese beiden Figuren sind als schematische zu betrachten, weil der Richtungsunterschied der Kurven übertrieben gezeichnet ist.

Pressung und hiermit eine größere Widerstandsverminderung erleiden, infolge verschiedener Wärmeausdehnung von Platin und Unterlage, als diejenigen auf Minos.

Die numerischen Werte von $[\alpha_r^{(M)} - \alpha_r^{(T)}]$[1]) zeigen innerhalb der einzelnen Schichtdicken eine ziemliche Streuung (Spalte 9a) — was in Anbetracht der störenden Nebenumstände gar nicht zu verwundern ist —, doch kann man aus den Mittelwerten (Spalte 9b) ersehen, daß der Effekt bei den dünneren Schichten kleiner ist, als bei größer werdender Schichtdicke, im Einklang mit den Braunsfurthschen Pressungsversuchen. Die Temperaturkoeffizienten der Schichten mit gleicher Unterlage sind

[1]) Die zu α hinzugefügten Indizes r bzw. ϱ zeigen an, ob sich der Temperaturkoeffizient auf den Widerstand bzw. spezifischen Widerstand bezieht. Die oberen Indizes M bzw. T verweisen auf die Minos- bzw. Tempaxunterlage.

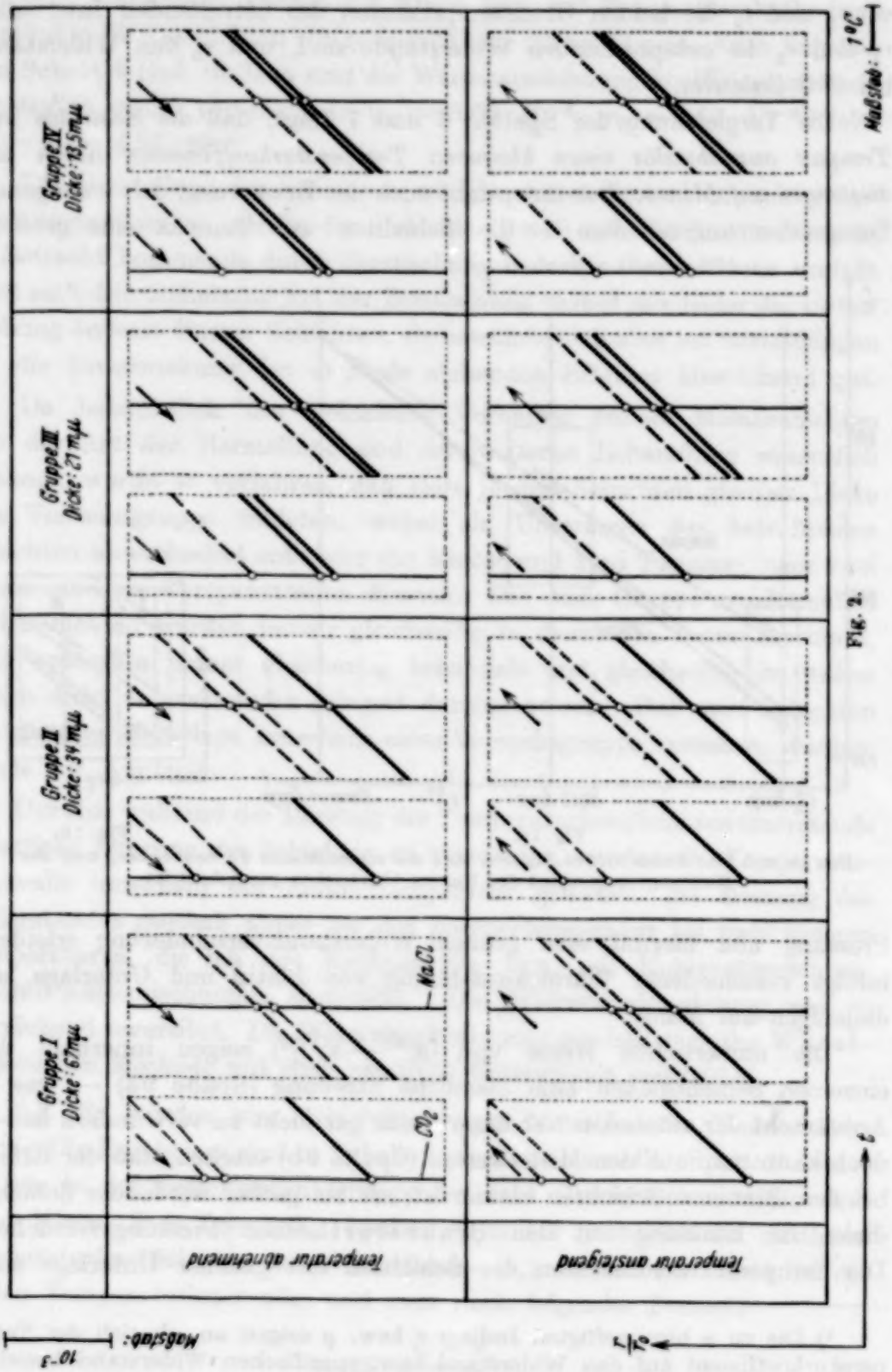

Gruppe IV
Dicke: 13,5mμ
Gruppe III
Dicke: 27mμ
Gruppe II
Dicke: 34mμ
Gruppe I
Dicke: 67mμ
NaCl
CO2
Temperatur absinkend
Temperatur ansteigend
Maßstab: 10^-3
Maßstab: 1°C
t
a/γ

Fig. 2.

zwar auch etwas verschieden, doch ist ihre Differenz (δ) (Spalte 8) durchweg bedeutend kleiner als diejenige bei den verschiedenen Glassorten.

Bei einer graphischen Veranschaulichung zeigt sich der Effekt im *Richtungsunterschied* der $(r/r_0, t)$-Kurven für Minos und Tempax. Um dies recht deutlich hervorzuheben, habe ich die drei Kurven derselben Gruppe durch geeignete geringe Parallelverschiebungen so versetzt, daß sie sich nicht bei 0° C, sondern bei Zimmertemperatur schneiden. Dadurch kam ich zu solchen Diagrammen, wie sie *schematisch* Fig. 1a zeigt. Um trotz Raumersparnis doch entsprechend großen Maßstab anwenden zu können, zeigt Fig. 2 nur die den Beobachtungspunkten (bei NaCl- und CO_2-Temperaturen) benachbarten Teile der Kurven (in Fig. 1a mit *d* und *c* bezeichnet), die dann im Sinne von Fig. 1b dicht nebeneinander angeordnet sind. So gewinnt man von dem Effekt ein anschauliches Bild (Tempax gestrichelt, Minos ausgezogen).

§ 4. Es ist von Interesse zu untersuchen, wie sich der Effekt bezüglich des spezifischen Widerstandes (ϱ) verhält: d. h. auch die Differenz $[\alpha_\varrho^{(M)} - \alpha_\varrho^{(T)}]$ zu ermitteln. Zu dem Zwecke muß nun die infolge Temperaturänderung eintretende Formveränderung der *am Glas haftenden* Platinschicht berechnet werden, wobei es unvermeidlich ist, gewisse vereinfachende Annahmen zu machen.

Bei einer Temperaturänderung um 1° C erleidet die am Glas haftende Platinschicht in ihrer Länge (l) und Breite (b) je eine relative Änderung, die gleich ist dem Wärmeausdehnungskoeffizient der Unterlage (γ). Also ist

$$\frac{1}{l}\frac{dl}{dt} = \frac{1}{b}\frac{db}{dt} = \gamma. \tag{2}$$

Es fragt sich nun, wie sich hierbei die Dicke (D) der Schicht verhält? Indem man der dünnen Schicht einen gewissen Wärmeausdehnungskoeffizient (β) und eine Poissonsche Zahl (μ) zuschreibt, ergibt eine elementare Rechnung für die relative Längenänderung der Dicke:

$$\frac{1}{D}\frac{dD}{dt} = (1+\psi)\beta - \psi\gamma, \tag{3}$$

wobei zur Kürze $\frac{2\mu}{1-\mu} \equiv \psi$ gesetzt wurde. Mittels logarithmischer Differentiation der Gleichung

$$\varrho = r\frac{bD}{l}$$

erhalten wir mit Rücksicht auf (2) und (3):

$$\alpha_\varrho = \alpha_r + (1+\psi)\beta - \psi\gamma. \tag{4}$$

Wenn wir mit Hilfe dieser letzten Gleichung α_ϱ für Minos und Tempax gesondert berechnen und die so gewonnenen zwei Gleichungen voneinander abziehen, erhalten wir:

$$\alpha_\varrho^{(M)} - \alpha_\varrho^{(T)} = [\alpha_r^{(M)} - \alpha_r^{(T)}] - \psi\,(\gamma_M - \gamma_T)^{1}). \qquad (5)$$

Hiermit ist die am Anfang dieser Ziffer aufgeworfene Frage beantwortet. Nur beim numerischen Auswerten des Gliedes $\psi(\gamma_M - \gamma_T)$ stößt man auf die Schwierigkeit, daß man über den Wert der Poissonschen Zahl (μ) und somit der Zahl $\psi \equiv \frac{2\mu}{1-\mu}$ für die dünne Schicht im Unklaren ist. [Der Wärmeausdehnungskoeffizient der Schicht (β) fiel aus bei der Subtraktion, welche zur Gleichung (5) führte.] Doch sind für ψ zwei Grenzen vorhanden: da für jeden beliebigen Stoff $0 \leqq \mu \leqq 0{,}5$ ist, gilt $0 \leqq \psi \leqq 2$. Man kann aber die Grenzen enger ziehen, indem man bedenkt, daß je kleiner μ, um so größer das Streben des betreffenden Stoffes zur Erhaltung der Form ist (z. B. bei $\mu = 0$ ist gar keine Querkontraktion vorhanden). Da die Neigung zur Erhaltung der Form bei einer dünnen Schicht sicher nicht größer ist, als beim massiven Metall, kann wohl gefolgert werden, daß die Werte von μ und ψ für dünne Platinschichten — wenn nicht gleich — dann nur größer sind als die entsprechenden Werte für massives Platin ($\mu = 0{,}38$, $\psi = 1{,}22_6$). Es gilt also für die Platinschichten:

$$0{,}38 \leqq \mu \leqq 0{,}5 \quad \text{und} \quad 1{,}22_6 \leqq \psi \leqq 2.$$

Da ferner $(\gamma_M - \gamma_T) = 4{,}95 \cdot 10^{-6}$ ist[2]), gewinnen wir unabhängig von der Schichtdicke für das letzte Glied der Gleichung (5):

$$6{,}07 \cdot 10^{-6} \leqq \psi\,(\gamma_M - \gamma_T) \leqq 9{,}9 \cdot 10^{-6}.$$

Die auf Grund der Gleichung (5) berechneten Werte für $[\alpha_\varrho^{(M)} - \alpha_\varrho^{(T)}]$ sind in den Spalten 10a (berechnet mit $\mu = 0{,}38$, $\psi = 1{,}22_6$) bzw. 10b (berechnet mit $\mu = 0{,}5$, $\psi = 2$) der Tabelle 1 zusammengestellt. Aus einer Vergleichung der Spalten 9b mit 10a bzw. 10b ist ersichtlich, daß der auf den *Widerstand* bezügliche Effekt $[\alpha_r^{(M)} - \alpha_r^{(T)}]$ bei den dünneren Schichten zum größten Teil, eventuell ganz, durch die Verschiedenheit der Dimensionsänderungen (infolge Temperaturänderung) der Schichten auf Minos und Tempax erklärbar ist, während bei größer werdender

---

[1]) Indem man die Rechnung mit den *mittleren* Temperaturkoeffizienten durchführt, gelangt man statt (5) zu einer komplizierten Formel, welche auf der rechten Seite noch weitere Glieder enthält. Deren Einfluß ist aber im vorliegendem Falle unterhalb der Fehlergrenze.

[2]) Vgl. Anfang des § 2.

Schichtdicke schon mehr und mehr die Änderung des *spezifischen Widerstandes* infolge Deformation mitspielt.

Aus der Differenz $[\alpha_\varrho^{(M)} - \alpha_\varrho^{(T)}]$ läßt sich der Einfluß der Deformation auf den spezifischen Widerstand der Schicht schätzen. Eine Rechnung ergibt, daß dieser bei meinen Schichten kleiner — jedoch bei den dickeren von ihnen nicht größenordnungsmäßig kleiner — ist als beim massiven Platin.

Die Untersuchungen wurden im Institut für Experimentalphysik der Universität ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Leiter des Instituts, Herrn Prof. Dr. K. Tangl, für die Anregung sowie für sein stets förderndes Interesse an der Arbeit meinen innigen Dank auszusprechen.

Ferner danke ich herzlichst dem Herrn Dipl.-Ing. S. P. v. Kisfaludy, der mit seiner technischen Apparatur die Zerstäubung und die Dickenmessung in freundlichster Weise besorgte.

Budapest, Institut für Experimentalphysik der Universität, 12. Juli 1931.

Piezoelektrische Eigenschaften von Seignettesalzkristallen.

Von Frau **R. D. Schulwas-Sorokin** in Leningrad.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Oktober 1931.)

Es wird der piezoelektrische Modul des Seignettesalzes gemessen; dabei wurden Werte erhalten, die um das Zehnfache die bisher gefundenen übersteigen. Der Gang der Temperaturabhängigkeit des Piezomoduls ist derselbe wie bei Valasek. Der Piezoeffekt des Seignettesalzes ist keine lineare Funktion der Belastung, sondern bei 30 kg/cm² wird eine Sättigung erreicht. Bei der Belastung von 50 kg/cm² ist das piezoelektrische Moment das gleiche für alle Temperaturen.

Es wurde von Pockels[1]) gefunden, daß einer der piezoelektrischen Moduln des Seignettesalzes d_{14} außerordentlich groß ist im Vergleich mit ähnlichen Konstanten für andere piezoelektrische Körper. Pockels schätzte diese Größe zu 10^{-5} elst. Einh./dyn, während sie für Quarz $6{,}5 \cdot 10^{-8}$ elst. Einh./dyn beträgt. In den Jahren 1921 bis 1927 beschäftigte sich Valasek[2]) mit einer ausführlichen Untersuchung dieses Kristalls. In seiner letzten Arbeit gibt er einen Temperaturgang des Piezomoduls an, der ganz analog dem Gange der Dielektrizitätskonstante ist, d. h. einen raschen Abfall dieser Größe bei $-16°$ C und bei $+23°$ C zeigt.

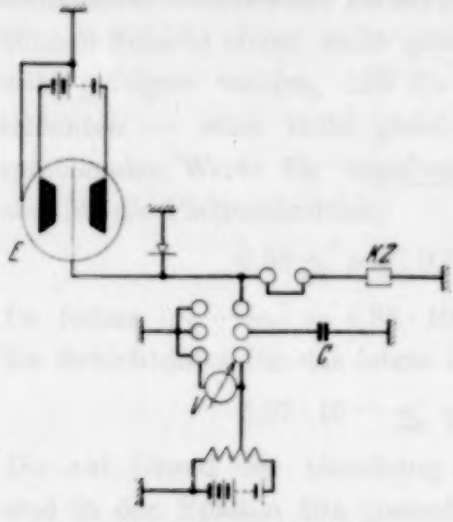


Fig. 1. Schema der Apparatur. E = Saitenelektrometer.

Ein solcher Gang der piezoelektrischen Konstante scheint vom Standpunkte ihrer Natur unverständlich zu sein, weil es schwer anzunehmen ist, daß bei derartigen Temperaturen eine Zerstörung des Kristallgitters auftreten kann. Diese Tatsache hat auch die vorliegende Arbeit veranlaßt, in welcher die Valasekschen Versuche wiederholt sind.

§ 1. Der piezoelektrische Modul d_{14} bei verschiedenen Temperaturen. Die Untersuchung wurde nach folgendem Schema ausgeführt (Fig. 1).

---

[1]) Fr. Pockels, Gött. Abh. 1893, S. 183.

[2]) J. Valasek, Phys. Rev. **17**, 475, 1921; **19**, 478, 1922; **20**, 639, 1922; **24**, 560, 1924. Science **65**, 235, 1927.

Die durch die Deformation des Kristalls erhaltene Ladung lud das ganze System bis zu einem gewissen Potential V_0 auf, das an einem Elektrometer abgelesen wurde. Ferner wurde das ganze System geerdet und der Präzisionskondensator C auf ein gewisses Potential V aufgeladen; dies Potential wurde so eingestellt, daß die entsprechende Ladung Q bei ihrer Verteilung über das System Elektrometer + Kristallkondensator das frühere Potential V_0 auf dem Elektrometer erzeugte. Diese Vergleichsmethode ermöglicht die Messung der wahren Größe der Ladung Q auch beim Vorhandensein einer gewissen Leitfähigkeit, die im Falle des Seignettesalzes bei Temperaturen oberhalb $+23^0$ C auftritt. Die zu untersuchenden Proben wurden in der Gestalt von Parallelepipeden so geschnitten, daß zwei Flächen, die als Elektrodenflächen dienten, senkrecht zur kristallographischen Achse a und die vier anderen unter dem Winkel von 45^0 zu den Achsen b und c orientiert waren. Die Deformation wurde senkrecht zu diesen letzten Flächen ausgeführt. Bei einem so geschnittenen Kristall beträgt das elektrische Moment auf 1 cm³ in der Achsenrichtung „a“ $P_1 = \frac{1}{2} d_{14} X$, wobei X den Druck bedeutet. P_2 und P_3 — parallel den beiden anderen Achsen des Kristalls — waren gleich 0. An einem durch solche Deformation erhaltenen piezoelektrischen Effekte nimmt also nur ein piezoelektrischer Modul, d_{14}, teil, welcher nach der oben erwähnten Formel bestimmt werden kann.

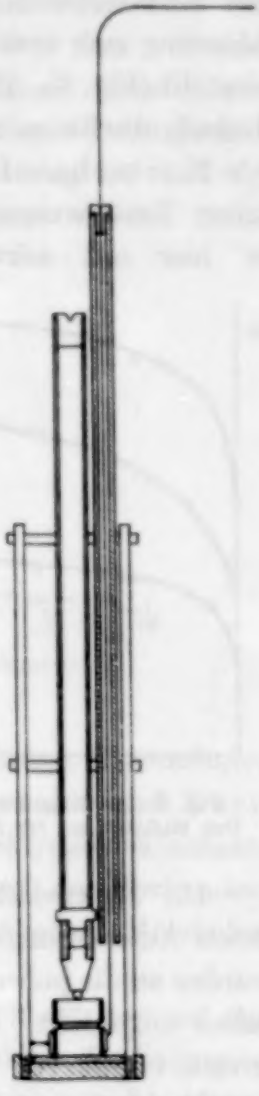


Fig. 2. Der Meßapparat. Das Thermoelement ist nicht sichtbar.

In der Fig. 2 ist der Apparat dargestellt, in dem die Messungen ausgeführt wurden. Er ist ein Messinggefäß, das in einem Ofen angeordnet und mit ihm fest verbunden war. Das ganze System wurde geerdet. Der Ofen diente gleichzeitig als ein elektrostatischer Schutz. Zwecks gleichmäßiger Druckverteilung zwischen den dicken Platten, zwischen denen der Kristall komprimiert wurde, wurden Paraffin- oder Gummiplatten eingeführt. Als Trocknungsmittel diente P_2O_5. Da das Seignettesalz bei 24stündiger Gegenwart von P_2O_5 verdirbt, wurde der Kristall nach vorläufigem Trocknen während 5 bis 10 Minuten im Exsikkator mit einer Schellackschicht bedeckt, welche ihn vor einer weiteren Einwirkung des P_2O_5 schützte.

Im Verlauf der Messungen wurde folgende noch nicht aufgeklärte Erscheinung festgestellt: Wenn die Anordnung sorgfältig getrocknet und die verbleibende Leitfähigkeit der Anordnung auf die Leitfähigkeit des Salzes selbst zurückzuführen ist, so lädt die auf dem Kristall erhaltene Ladung das Elektrometer nicht momentan auf, sondern so, daß die endgültige Ablesung sich erst nach Verlauf einer recht langen Zeit (4 bis 5 Minuten) einstellt (Fig. 3). Die Kurven haben für alle Temperaturen dieselbe Gestalt, deshalb dürfte es unmöglich sein, diese Erscheinung nach dem Vorschlag von Kurtschatoff und Bernaschevsky[1]) durch die Annahme mechanischer Restspannungen zu erklären, und das um so weniger, weil wir es hier mit schwachen elektrischen Feldern (3 bis 5 Volt/cm) und kleinen mechanischen Spannungen zu tun haben (0,5 kg/cm²).

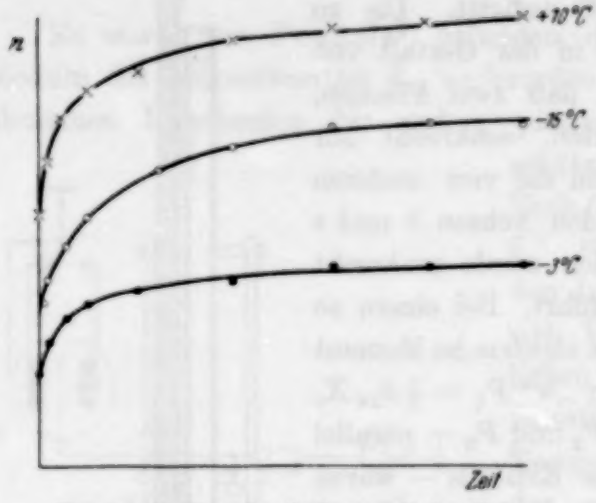


Fig. 3. Anstieg der Ladung mit der Zeit. Der Maßstab ist für die Kurven verschieden.

Der Versuch, diese Erscheinung durch Restladungen infolge schlechten Kontaktes zwischen Elektroden und Oberflächen zu erklären, blieb auch ohne Erfolg, weil sie ebenfalls bei feuchten Elektroden stattfindet, deren ausgezeichnete Eigenschaften von Kurtschatoff und Kobeko[2]) bewiesen sind.

Die Elektroden — polierte vergoldete Platten aus einer Legierung, deren Ausdehnungskoeffizient mit dem des Salzes nahe übereinstimmt — wurden an die polierten Kristalloberflächen mittels geschmolzenen Seignettesalzes angeklebt. Der Vergleich derartiger Elektroden mit feuchten Elektroden ergibt für Temperaturen oberhalb 0° C übereinstimmende Werte der Piezokonstante.

Die auf diese Weise erhaltenen Werte d_{14} für verschiedene Temperaturen sind in der Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1.

Temperatur . . °C	− 30	− 20	− 15	− 10	− 5	0	5	10	20	25	30
$d_{14} \cdot 10^5$	0,6	1,6	12	18,4	22,8	25	26,4	26,4	26,4	2	1

[1]) J. Kurtschatoff u. W. Bernaschevsky, Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **62**, 479, 1930.

[2]) P. Kobeko u. J. Kurtschatoff, ZS. f. Phys. **66**, 195, 1930.

Die Genauigkeit der Messungen ist ungefähr 5%.

Bei verschiedenen Proben schwanken die Zahlen innerhalb der Grenzen von 15%.

Fig. 4 zeigt, daß der von uns erhaltene Temperaturgang des piezoelektrischen Moduls des Seignettesalzes ebenso wie bei Valasek[1]) ein hohes Maximum im Temperaturgebiet -16 bis $+23^0$ C hat. Unsere Zahlenwerte sind aber ungefähr um das Zehnfache größer. Diese Kurve ist für kleine Belastungen aufgenommen, da nur unter diesen Bedingungen das piezoelektrische Moment P_1 proportional der Belastung ist und d_{14} nach der oben gegebenen Formel (siehe oben) berechnet werden kann.

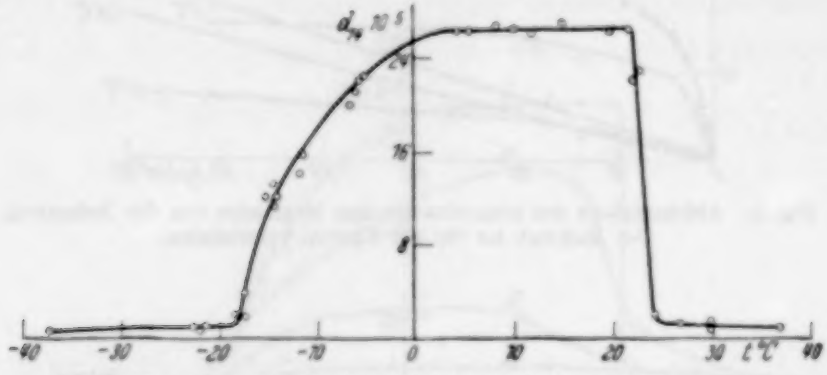


Fig. 4. Der piezoelektrische Modul als Funktion der Temperatur.

§ 2. Der Einfluß der Belastung auf die piezoelektrischen Eigenschaften des Seignettesalzes. Wir nehmen an, ebenso wie es Kobeko und Kurtschatoff[2]) für die Erklärung des hohen Wertes der Dielektrizitätskonstante tun, daß der große Wert des piezoelektrischen Moduls durch das Vorhandensein eines molekularen Feldes und unregelmäßig orientierter Molekulargruppen von festen Dipolen zu erklären ist.

Die Wirkung der Belastung beschränkt sich dann nicht nur auf den normalen Piezoeffekt, der durch die kristallinische Struktur des Seignettesalzes bestimmt ist, sondern wird noch durch die Gleichgewichtsstörung dieser Dipolgruppen verstärkt. Letztere orientieren sich allmählich mit zunehmender Belastung, bis schließlich bei einem gewissen Wert derselben eine vollständige Orientierung, d. h. Sättigung erreicht wird. Die erhaltenen Kurven (Fig. 5) führen zu dem Schluß, daß eine solche Sättigung wirklich existiert, aber nur in dem Temperaturintervall, wo der piezoelektrische Modul große Werte hat (vgl. die Kurven für 15, — 3, — 14°).

[1]) J. Valasek, Science **65**, 236, 1927.
[2]) P. Kobeko u. J. Kurtschatoff, l. c. S. 200.

Bei den Temperaturen unterhalb -20^0 C und oberhalb $+25^0$ C ist die Abhängigkeit des Piezoeffektes von der Belastung linear. Daraus folgt, daß die Beziehung $\frac{P}{X} = \frac{1}{2} d_{14}$ nur bei kleinen Belastungen im Temperaturgebiet von -16 bis $+23^0$ C gilt. Bei großen X ist P keine lineare Funktion von X. Fig. 6 zeigt, wie sich P/X in Abhängigkeit von X ändert.

Wenn wir jetzt betrachten, wie groß diejenigen Belastungen sind, bei denen diese Sättigung stattfindet, und wie sie von der Temperatur

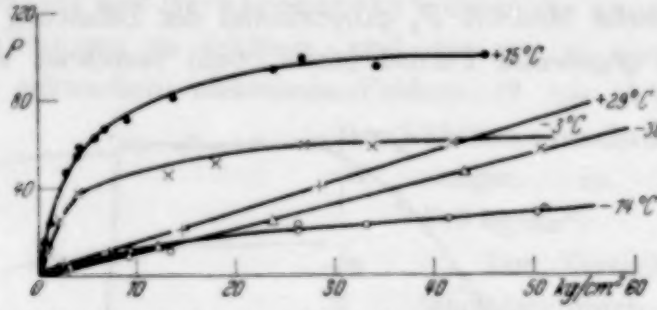


Fig. 5. Abhängigkeit des piezoelektrischen Momentes von der Belastung. Der Maßstab ist für die Kurven verschieden.

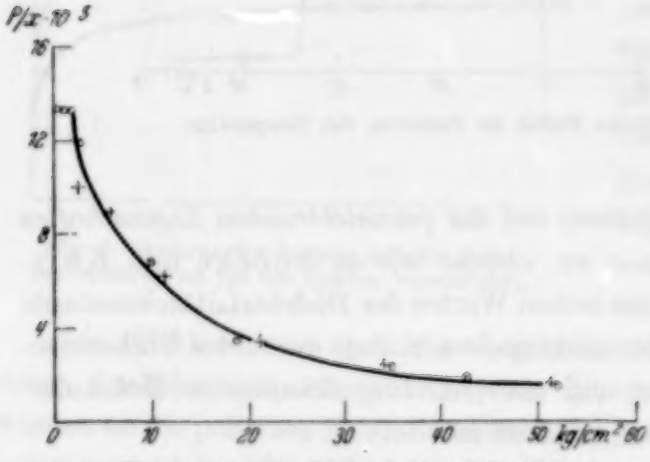


Fig. 6. P/X als Funktion der Belastung. ○ und + für verschiedene Proben. $t = +3^0$ C.

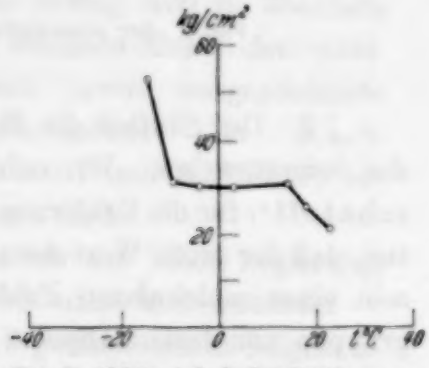


Fig. 7. Abhängigkeit der Sättigungsbelastung von der Temperatur.

abhängen, so sehen wir (Fig. 7), daß im Temperaturintervall, wo der piezoelektrische Modul unverändert bleibt, auch die Sättigungsbelastung den konstanten Wert 30 kg/cm² hat.

In dem Temperaturgebiet, wo die Größe des Piezomoduls variiert, ändert sich auch die Sättigungsbelastung mit der Temperatur, wobei sie mit abnehmender Temperatur wächst. Man kann daraus schließen, daß die Dipole sich mit einer gewissen Zähigkeit bewegen, welche mit abnehmender Temperatur zunimmt, und ihre Drehung infolgedessen eine größere Belastung erfordert.

Sobald die Abhängigkeit des Piezoeffektes von der Belastung nicht linear ist, ist naturgemäß zu erwarten, daß bei großen Belastungen der Temperaturgang des piezoelektrischen Moduls ein anderer wird, als im Falle der Belastung von 1 kg/cm². Man muß erwarten, daß bei sehr hohen Belastungen, wo die Sättigung schon für alle Temperaturen stattfindet, P/X von der Temperatur unabhängig wird. Die Kurvenschar der Fig. 8 beantwortet diese Frage. Es wird nämlich die Kurve $\frac{P}{X} = f(T)$ immer flacher, und bei einer Belastung von 50 kg/cm² fast geradlinig. Es gelang nicht, die Kurven für Belastungen größer als 50 kg/cm² aufzunehmen, weil die Mehrzahl der Kristalle schon bei dieser Belastung zerstört wird.

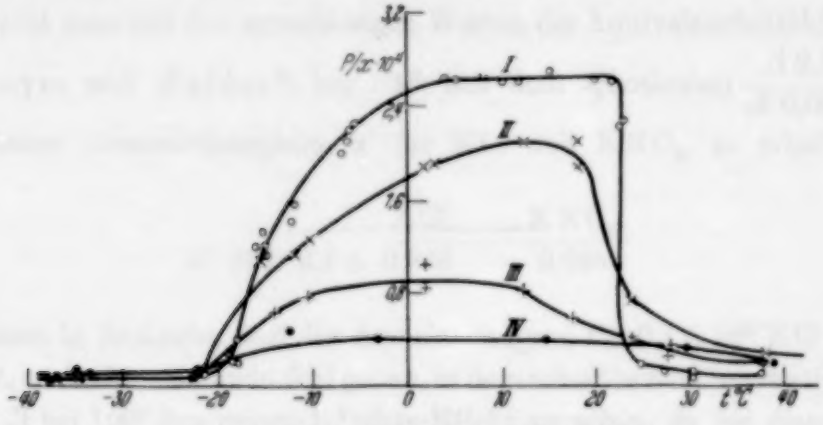


Fig. 8. P/X als Funktion der Temperatur.
Belastung I 1 kg/cm², II 8 kg/cm², III 30 kg/cm², IV 50 kg/cm².

Die Kurve für diese Belastung zeigt bereits, daß P/X für Zimmertemperatur fast denselben Wert hat wie bei hohen Temperaturen, und zwar ungefähr $4 \cdot 10^{-5}$ elst. Einh./dyn.

Zusammenfassung.

1. Es wurde die Größe des piezoelektrischen Moduls d_{14} von Seignettesalz bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Sein Temperaturgang stimmt qualitativ mit dem Befund von Valasek überein.

2. Der Wert des Piezomoduls für Zimmertemperatur und die Belastung von 1 kg/cm² beträgt $2{,}6 \cdot 10^{-4}$ elst. Einh./dyn mit einer Schwankung von etwa 15% für verschiedene Proben. Dieser Wert übersteigt mehr als um das Zehnfache den von Valasek erhaltenen Wert.

3. Es wurde festgestellt, daß die piezoelektrischen Eigenschaften des Seignettesalzes sich mit der Belastung ändern und daß im Temperatur-

gebiet von -16 bis $+23^0$ C bei 30 kg/cm² eine Sättigung erreicht wird; für andere Temperaturen wurde keine Sättigung beobachtet.

4. Der Temperaturgang der piezoelektrischen Eigenschaften ist bei verschiedenen Belastungen untersucht, mit dem Resultat, daß bei Belastungen oberhalb 50 kg/cm² die piezoelektrischen Eigenschaften des Seignettesalzes für alle Temperaturen gleich sind. P/X bleibt aber noch sehr groß, d. h. von der Größenordnung 10^{-5} elst. Einh./dyn.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. N. Andrejew für die Anregung zu dieser Arbeit und sein ständiges Interesse meinen Dank aussprechen.

Leningrad, Physikalisch-Technisches Institut.

Zur Assoziation starker Elektrolyte[1]).

Von **Johannes Zirkler** in Raabs.

(Eingegangen am 25. November 1931.)

Eine Bestätigung für Nernsts Gedankengänge zur Bestimmung der Assoziationsgrade starker Elektrolyte aus der Leitfähigkeit nach seiner klassisch korrigierten Methode findet sich wie folgt:

Bildet man mit den zuverlässigen Werten der Äquivalentleitfähigkeiten von Noyes und Walden[2]) bei 100° aus dem Quotienten $\frac{\Lambda\ 0{,}1\ \mathrm{n}}{\Lambda\ 0{,}001\ \mathrm{n}}$ die scheinbaren Dissoziationsgrade α' für KCl und KNO_3, so erhält man:

		KCl	KNO_3
α'	100° 0,1 n	0,846	0,825.

Zieht man in Betracht, daß der Assoziationsgrad für 0,1 n 18° KCl 0,020[1]) beträgt, so dürfte man nicht fehl gehen, in dem scheinbaren Dissoziationsgrad von KCl bei 100° den reinen 1-Debye-Effekt zu sehen, da bei dieser Temperatur eine Assoziation von KCl praktisch kaum mehr in Frage kommt. Um nun den wahren Assoziationsgrad für KNO_3 bei derselben Temperatur zu erhalten, hat man nach Nernst von diesem 1-Debye-Effekt den scheinbaren Dissoziationsgrad α' zu subtrahieren:

0,846	1 — Debye-Effekt 100° 0,1 n	
— 0,825	α' 0,1 n KNO_3	100°
0,021	1 — α 0,1 n KNO_3	

Bei 18° beträgt 1 — α 0,1 n KNO_3 0,051[1]); durch Einsetzen des wahren Dissoziations- und Assoziationsgrades bei 18 und 100° in die Reaktionsisochore läßt sich die mittlere Dissoziationswärme Q zwischen diesen beiden Temperaturen berechnen und zu $Q = 2495$ cal festlegen. Wenn sich aus den

---

[1]) J. Zirkler, ZS. f. Phys. **69**, 515—525, 1931. In dieser Abhandlung sind der letzte Absatz S. 521 und die Tabelle 0,01 n auf S. 522 in der Reihenfolge miteinander zu vertauschen.

[2]) Siehe Landolt-Börnstein, Phys.-Chem. Tabellen.

Wärmemessungen beim Verdünnen einer 0,333 n KNO_3-Lösung nach Naudé[1]) $Q = 3329$ cal ergibt, so fällt die Divergenz von ungefähr 30% nicht ins Gewicht; ist doch der Assoziationsgrad für 18° unter Annahme der Gültigkeit des Gesetzes der chemischen Massenwirkung aus dem Temperaturkoeffizienten von Wärmetönungen abgeleitet, so daß die Gangbarkeit der zwei völlig voneinander verschiedenen Wege für obiges Beispiel bewiesen ist.

Raabs, am 23. November 1931.

---

[1]) Siehe Note 1, S. 707.

Spektrale lichtelektrische Empfindlichkeit dünner Alkalimetallhäute bei Zimmertemperatur und bei der Temperatur der flüssigen Luft.

Von **R. Suhrmann** und **H. Theissing** in Breslau und Berlin.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 29. November 1931.)

Es ist bekannt, daß auf blankem Platin oder Platinmohr adsorbierte Natriumatome bei Schichtdicken < monoatomar auf dem Trägermetall eine *Doppelschicht* bilden, durch welche dessen Austrittsarbeit, je nach der Besetzungsdichte, stark herabgesetzt wird, so daß seine normale lichtelektrische Empfindlichkeitskurve weit nach langen Wellen verschoben ist. Bei Schichtdicken > monoatomar tritt unter geeigneten Voraussetzungen ein spektrales selektives Maximum auf, dessen Verlauf sehr wahrscheinlich durch selektive *Lichtabsorption* bedingt ist. Man hat daher die Möglichkeit, an dünnen unsichtbaren Natriumhäuten zu untersuchen, ob ein *Temperatureinfluß* auf die lichtelektrische Empfindlichkeit durch Temperaturbeeinflussung von Doppelschichten und durch Änderung des Lichtabsorptionsvermögens der Oberfläche zustande kommen kann. Das Ergebnis der vorliegenden dahingehenden Untersuchung ist das Folgende: 1. Bei Schichten < monoatomar verringert die Abkühlung die Wirkung der Doppelschicht, und zwar wird die Austrittsarbeit durch Abkühlung um so mehr erhöht (maximal um $\Delta\,\varphi = 0{,}3$ bis 0,4 Volt) gegenüber dem Wert bei Zimmertemperatur, je stärker die Austrittsarbeit (bei Zimmertemperatur) durch die Wirkung der Doppelschicht herabgesetzt war. Ferner bewirkt die Abkühlung ein Steilerwerden der Empfindlichkeitskurve, verbunden mit einer Zunahme der spektralen Empfindlichkeit bei kurzen Wellen; dieser Einfluß vergrößert außer φ auch die Konstante M in der Richardsonschen Gleichung $i = M \cdot T^2 \cdot e^{-\varphi \frac{e_0}{k \cdot T}}$ der lichtelektrischen Gesamtemission. 2. Bei selektiv empfindlichen Schichten, bei denen die Wirkung der Doppelschicht naturgemäß kleiner ist als bei monoatomaren, ist die Erhöhung der Austrittsarbeit durch Abkühlung geringer ($\Delta\,\varphi = 0{,}2$ Volt). Das selektive Maximum verschiebt sich bei Temperaturerniedrigung um etwa 10 mμ nach kurzen Wellen.

Einleitung.

Während ein Einfluß der Temperatur auf den äußeren lichtelektrischen Effekt längere Zeit auf Grund von Versuchen mit spektral unzerlegtem Licht abgelehnt wurde, beobachtete Ives[1]), daß sich die Empfindlichkeit von kompaktem, selektiv empfindlichen Kalium bei Abkühlung von Zimmertemperatur auf die Temperatur der flüssigen Luft an der langwelligen Grenze um etwa 45% verminderte, dagegen für blaues Licht nur um wenige Prozent abnahm. Aus der Gestalt seiner Empfindlichkeitskurven schloß er, daß sich die Grenzwellenlänge von 700 auf 620 mμ zurückzog. Die

[1]) H. E. Ives, Journ. Opt. Soc. Amer. **8**, 551, 1924.

Beobachtungen von Ives wurden durch Versuche von Ives und Johnsrud[1]), sowie von Mc Lennan, Matheson und Niven[2]) bestätigt.

Als Grund für den offensichtlich vorhandenen Temperatureinfluß gibt Ives eine *Änderung der Austrittsarbeit* an, mit welcher eine Änderung der Emission bei den einzelnen Wellenlängen in der in Fig. 1 angegebenen Weise verknüpft wäre. In dieser Figur seien die im Gegenfeld erhaltenen Strom-Spannungskurven für verschiedene Wellenlängen λ_1, λ_2, λ_3, auf gleichen Sättigungsstrom reduziert, eingetragen, wobei $\lambda_1 < \lambda_2 < \lambda_3$ ist. Sie treffen dann alle in *dem* Punkte zusammen, in welchem das Gegenfeld entgegengesetzt gleich dem Kontaktpotential K ist. Wird nun die Austrittsarbeit bei Abkühlung größer, die Kathode also elektronegativer, so verschiebt sich K nach links: K', und die relativen Sättigungswerte vermindern sich in der Weise, daß sie prozentual um so stärker abnehmen, je größer die Wellenlänge des auslösenden Lichtes ist. Man müßte hiernach durch Abkühlung bei *allen* Wellenlängen eine *Abnahme* der Empfindlichkeit erzielen, bei langen Wellen eine beträchtliche Verminderung, bei kurzen eine minimale. Die Versuche von Ives, sowie die von Ives und Johnsrud, die sich auf das sichtbare Spektralgebiet beschränken, scheinen dies zu bestätigen.

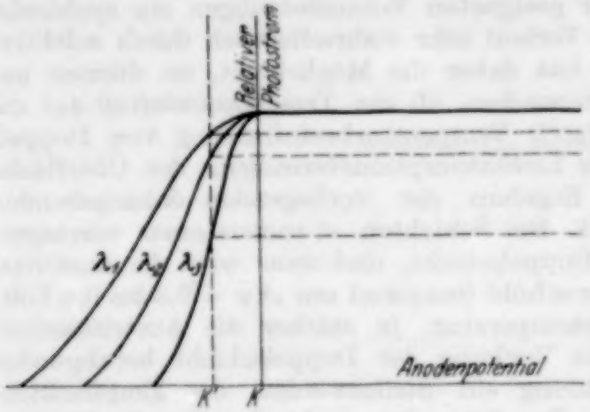


Fig. 1.
Einfluß einer Änderung der Austrittsarbeit bzw. des Kontaktpotentials auf den relativen Photostrom bei verschiedenen Wellenlängen (nach Ives).

Während Ives das Problem auf eine weitere ungelöste Frage verschiebt, geht Suhrmann[3]) bei der Diskussion eines etwaigen Temperatureinflusses auf den eigentlichen *Mechanismus* ein, indem er annimmt, daß einige wenige Elektronen, die durch Einstrahlung von Licht in der Nähe der Grenzfrequenz ν_0 *beinahe* die für die Austrittsarbeit erforderliche Energie aufgenommen haben, nun infolge der thermischen Zusatzenergie eben noch die Metalloberfläche zu verlassen vermögen, wodurch die langwellige Grenze bei Zimmertemperatur vorgeschoben und somit die Austrittsarbeit scheinbar vermindert wird.

---

[1]) H. E. Ives u. A. L. Johnsrud, Journ. Opt. Soc. Amer. **11**, 565, 1925.
[2]) J. C. McLennan, L. A. Matheson u. C. D. Niven, Trans. Roy. Soc. Canada, Sect. III, **22**, 279, 1929.
[3]) R. Suhrmann, ZS. f. Phys. **33**, 63, 1925.

Eine andere Deutung des beobachteten Temperatureinflusses geben Bridgman[1]) und K. F. Herzfeld[2]). Der erstere findet, daß die Verschiebung der langwelligen Grenze mit der Temperatur durch Effekte der Oberflächenspannung erklärt werden kann; der letztere nimmt an, daß die Änderung der Austrittsarbeit infolge ihrer Volumenabhängigkeit durch Wärmeausdehnung bewirkt wird. Seine Berechnung, ebenso wie die Überlegung Suhrmanns, gibt den bisher festgestellten Temperatureinfluß größenordnungsgemäß richtig wieder.

Mc Lennan und Mitarbeiter schließlich vermuten, daß auch elektrische Doppelschichten und der Koeffizient der Lichtabsorption eine Rolle spielen.

Die Entscheidung, ob Doppelschichten und Lichtabsorption bei der Temperaturbeeinflussung des Photoeffektes in Betracht kommen können, läßt sich dadurch geben, daß man den Einfluß der Temperaturänderung auf das lichtelektrische Verhalten *dünner Alkalimetallhäute* untersucht. Auf Grund der Arbeiten von Ives[3]), Suhrmann und Theissing[4]) und anderen[5]) ist bekannt, daß Alkalimetall in atomarer Verteilung auf einer elektronegativen Metallunterlage die normale Empfindlichkeitskurve des Trägermetalls nach langen Wellen vorschiebt, solange die Schichtdicke des aufgedampften Alkalimetalls kleiner oder gleich monoatomar ist. Diese Verminderung der Austrittsarbeit ist durch eine teilweise Absättigung der Elektronenaffinität der Unterlage zu erklären, bzw. durch die Bildung einer *elektrischen Doppelschicht* auf dem Unterlagemetall mit der positiven Ladung nach außen[6]). Bei monoatomarer Besetzung ist die Wirkung dieser Doppelschicht am größten und nimmt sowohl mit abnehmender als auch mit zunehmender Besetzungsdichte ab. Vermag das Alkalimetall an der Oberfläche der Unterlage mit irgendwelchen Substanzen mehr oder weniger feste Bindungen einzugehen, so bewirkt das Aufdampfen von mehr Alkalimetall, als einer monoatomaren Schicht entspricht, das Auftreten eines *spektralen selektiven Maximums*[7]), wobei gleichzeitig die langwellige

---

[1]) P. W. Bridgman, Phys. Rev. **31**, 867, 1928.
[2]) K. F. Herzfeld, ebenda **35**, 248, 1930.
[3]) H. E. Ives, Astrophys. Journ. **60**, 209, 1924.
[4]) R. Suhrmann u. H. Theissing, ZS. f. Phys. **52**, 453, 1928; **55**, 701, 1929.
[5]) H. E. Ives u. A. R. Olpin, Phys. Rev. **34**, 117, 1929; J. Brady, Phys. Rev. **37**, 230, 1931.
[6]) Vgl. hierzu W. Schottky u. H. Rothe im Handb. d. Experimentalphys. **13** [2], 160ff.
[7]) R. Suhrmann, Phys. ZS. **32**, 216, 1931; ZS. f. Elektrochem. **37**, 678, 1931; ZS. f. wiss. Photogr. **30**, 161, 1931.

Grenze zurückgeht, die Wirkung der Doppelschicht also vermindert wird[1]). Da nun das Maximum vermutlich auf einer selektiven Licht*absorption* der emittierenden Gebilde beruht[2]), bieten dünne Alkalimetallhäute je nach ihrer Besetzungsdichte die Möglichkeit, den Einfluß der Temperaturänderung sowohl auf *elektrische Doppelschichten* als auch auf den *Lichtabsorptionskoeffizienten* zu untersuchen. Dieser Aufgabe ist die vorliegende Arbeit gewidmet, in der die spektrale lichtelektrische Empfindlichkeit dünner unsichtbarer Natriumhäute auf Platinmohr und blankem Platin bei Zimmertemperatur und der Temperatur der flüssigen Luft studiert wird.

Versuchsanordnung.

Die Versuchsanordnung ist in Fig. 2 wiedergegeben. Das Licht einer Quarz-Quecksilberlampe wird in einem Quarz-*Doppel*monochromator zweimal spektral zerlegt und gelangt dann durch den Austrittsspalt und

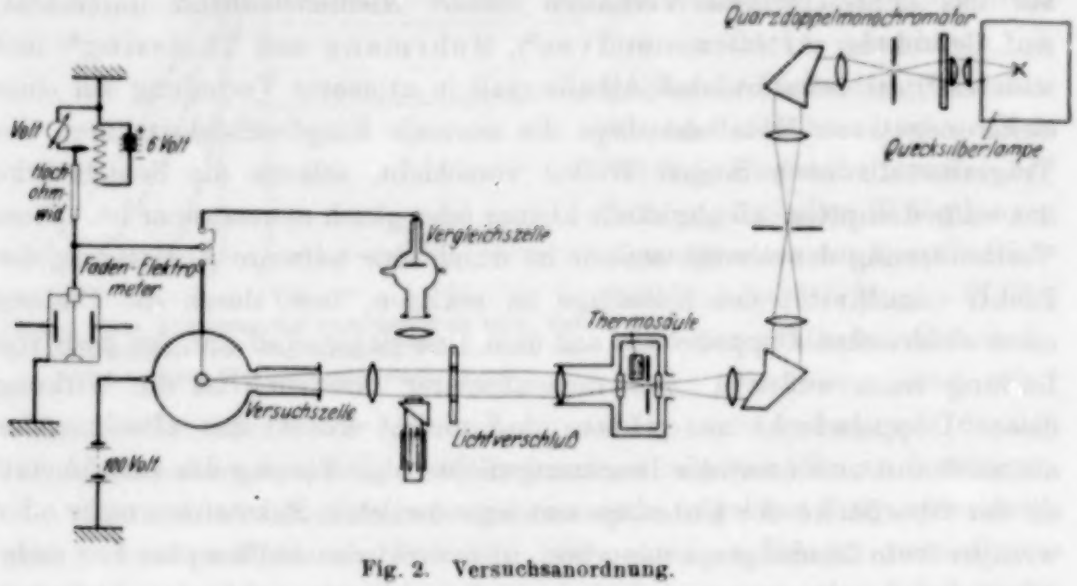


Fig. 2. Versuchsanordnung.

einen Lichtverschluß entweder direkt in die Meßzelle oder durch ein rechtwinkliges Quarzprisma in eine Vergleichszelle, die mit einer Thermosäule ausgeeicht wird. Die Zellenkathoden stehen mit einem Fadenelektrometer und einem Hochohmwiderstand in Verbindung, an den man ein variables Potential legen kann. Man bestimmte also den Photostrom durch Kompensation unter Verwendung eines Fadenelektrometers nach Lutz-Edelmann

[1]) R. Suhrmann u. H. Theissing, l. c.

[2]) R. Pohl, Naturwissenschaften **14**, 214, 1926; R. Fleischmann, ebenda **19**, 826, 1931.

und dreier Hochohmwiderstände nach F. Krüger[1]) von $1{,}98 \cdot 10^{11}$, $0{,}91 \cdot 10^{10}$ und $2{,}69 \cdot 10^{9}\ \Omega$.

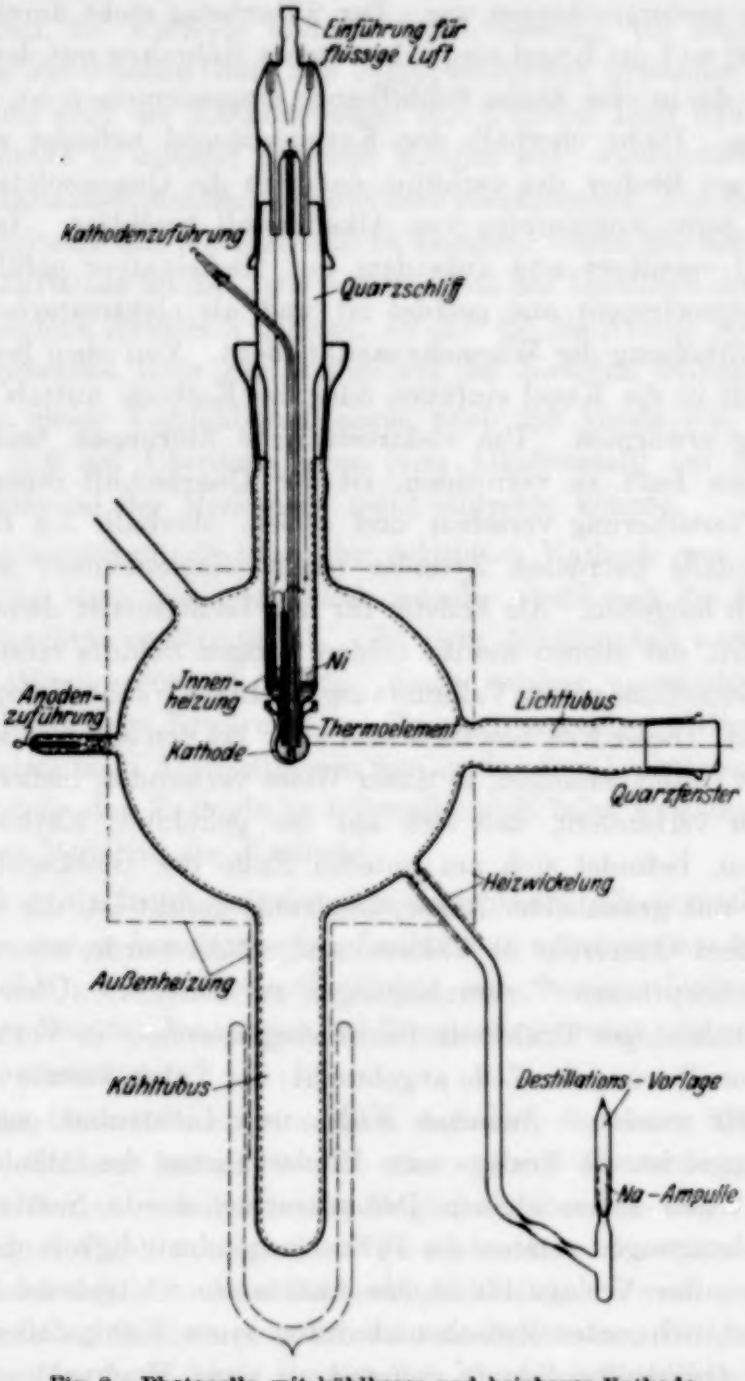


Fig. 3. Photozelle mit kühlbarer und heizbarer Kathode.

Die *Meßzelle* ist in Fig. 3 abgebildet. In eine Kugel aus Jenaer Glas von 20 cm Durchmesser, deren Innenversilberung als Anode dient, ist ein

[1]) F. Krüger, ZS. f. techn. Phys. **10**, 495, 1929.

unten mit einer Kugel abgeschlossener Quarzschliff eingesenkt. Die Quarzkugel wurde vorher galvanisch mit einem Silberüberzug versehen, auf den Platinmohr niedergeschlagen war. Der Silberbelag steht durch ein in den Quarzschliff und die Kugel eingeschmolzenes Röhrchen mit der Kathodenzuführung, die in eine kleine Schliffkappe eingeschmolzen ist, in leitender Verbindung. Dicht oberhalb der Kathodenkugel befindet sich ein angeschmolzener Becher, der verhütet, daß sich die Quarzisolation oberhalb der Kugel beim Aufdampfen von Alkalimetall beschlägt. Innen ist die Quarzkugel versilbert und außerdem mit Nickelpulver gefüllt, das von einem Thermoelement aus geerdet ist und als elektrostatischer Schutz sowie zur Erhöhung der Wärmekapazität dient. Von oben her kann man flüssige Luft in die Kugel einfüllen oder die Kathode mittels einer Heizvorrichtung erwärmen. Um elektrostatische Störungen beim Einfüllen der flüssigen Luft zu vermeiden, ist der Quarzschliff innen mit einer geerdeten Versilberung versehen und außen, oberhalb des Bechers, mit einem ebenfalls geerdeten Zylinder (nicht eingezeichnet) aus dünnem Kupferblech umgeben. Als Fenster für den Lichteintritt dient ein hohler Quarzstopfen, der ebenso wie die beiden übrigen Schliffe relativ lang und nur am äußeren Ende mit im Vakuum ausgekochtem Wachs-Kolophoniumkitt gedichtet ist. Dieser Kitt bewährte sich auch bei den empfindlichsten lichtelektrischen Untersuchungen, in dieser Weise verwendet, bisher vorzüglich.

Um zu verhindern, daß sich auf der gekühlten Kathode *Restgase* kondensieren, befindet sich am unteren Ende der Glaskugel ein weiter Tubus, der mit granulierter Adsorptionskohle gefüllt ist, die vorher sorgfältig in einem Quarzrohr im Vakuum ausgeglüht wurde, um sie von allen schwer verdampfbaren Verunreinigungen zu befreien. Über der Kohle ist ein weitmaschiges Drahtnetz (nicht eingezeichnet) in Verbindung mit der Innenversilberung der Zelle angebracht; der Tubus konnte mit flüssiger Luft gekühlt werden. Zwischen Kühl- und Lichttubus gegenüber der Kathodenkugel ist die Vorlage zum Eindestillieren des Alkalimetalls angesetzt. Wegen seines kleinen Dampfdruckes wurde Natrium benutzt. Zwei Einschnürungen setzten die Diffusionsgeschwindigkeit des Natriumdampfes von der Vorlage bis in das Ansatzrohr weitgehend herab. Die Zelle befand sich unter Zwischenschaltung eines Kühlgefäßes zum Ausfrieren der Quecksilberdämpfe dauernd an einer Hochvakuumapparatur. Bei laufenden Pumpen (während der Versuche) herrschte stets Klebvakuum. Waren die Pumpen mittels eines Hg-Verschlusses von dem Mc Leodmanometer, dem Kühlgefäß und der Zelle abgesperrt, so stieg der Druck innerhalb von mehreren Tagen nicht über 10^{-5} mm.

Ausführung der Messungen.

Vor dem Aufbringen des Alkalimetalls wurden die Adsorptionskohle im Kühltubus, die Kathode und die Zellenwandung, die letztere mittels eines großen elektrischen Ofens aus Schniewindgitter, gründlich ausgeheizt, darauf kühlte man die Kathodenkugel mit flüssiger Luft und destillierte das Alkalimetall in äußerst geringen Mengen auf; währenddem verfolgte man die Kathodenempfindlichkeit mit dem Elektrometer. Um den Natriumdampf quantitativ auf die Kathode zu bringen, wurde die Zellenwandung und der unmittelbar an der Zelle liegende Teil des Destillierrohres während des Aufdampfens elektrisch geheizt, so daß die Na-Atome wie durch ein Richtung gebendes Rohr geradewegs auf die Kathode zufliegen mußten.

Infolge dieser Vorsichtsmaßnahme blieb die Anode frei von Alkalimetall, so daß ein Überdestillieren (von Alkalimetall) auf die gekühlte Kathode während der Messungen nicht eintreten konnte.

Die Anfangsempfindlichkeit der gekühlten Kathode war beim ersten Aufdestillieren stets sehr hoch, sank jedoch, sobald sich die Kathode auf Zimmertemperatur erwärmte, ab. Je mehr Alkalimetall nach und nach auf die Kathode gebracht wurde, desto weniger verminderte sich die Empfindlichkeit beim Erwärmen auf Zimmertemperatur. Offenbar befand sich das Metall beim Aufdestillieren nur an der dem Lichttubus gegenüber liegenden Stelle der Kathode und verteilte sich beim Erwärmen jedesmal über weitere Bereiche der Kathode.

Nachdem die frisch aufgebrachte unsichtbare Alkalimetallschicht bei Zimmertemperatur konstante Empfindlichkeit angenommen hatte, wurde der mit Kohle gefüllte Adsorptionstubus mit flüssiger Luft gekühlt und nach einiger Zeit die Messungen bei Zimmertemperatur und mit gekühlter Kathode vorgenommen,

Bei den Untersuchungen anderer Autoren, die einen Effekt bei Abkühlung beobachtet hatten, konnte dieser durch Erwärmung rückgängig gemacht werden, ohne daß dabei die Möglichkeit des Auf- und Wegdampfens überschüssigen Alkalimetalls oder etwa vorhandener Restgase vollkommen ausgeschlossen war. Um diese Fehlermöglichkeit in der vorliegenden Untersuchung ganz auszuschalten, nahm man zunächst einen *Zeitgang* der lichtelektrischen Empfindlichkeit unmittelbar an der langwelligen Grenze, die besonders leicht durch aufdampfende Substanzen zu beeinflussen ist, vor und nach dem Abkühlen und nach dem Wiedererwärmen auf. Zwei derartige Meßreihen sind in Fig. 4 und 5 wiedergegeben. Bei der ersten war das Vakuum offenbar nicht ganz einwandfrei. Unmittelbar nach dem

momentan erfolgenden Abkühlen auf die Temperatur der flüssigen Luft sinkt zwar die Empfindlichkeit sprungartig und bleibt einige Minuten nahezu konstant, nimmt aber dann nach und nach ab. Nach dem Wiedererwärmen hat sie fast den Ausgangspunkt bei Zimmertemperatur erreicht. Ohne die zeitliche Kontrolle wäre offenbar nicht nur die sprunghafte Änderung, sondern auch die allmähliche Abnahme der Empfindlichkeit in den

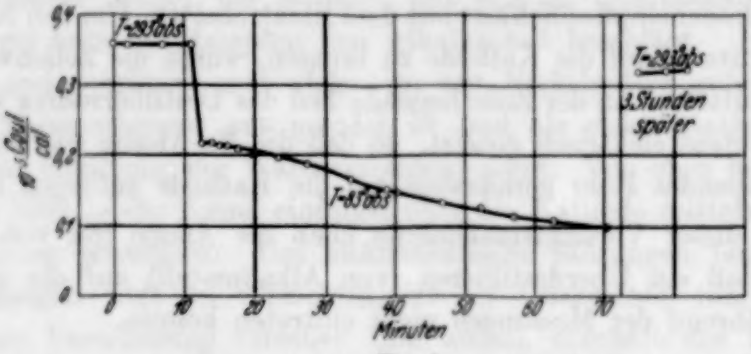


Fig. 4.

Photostrom in Abhängigkeit von der Zeit bei unzureichendem Vakuum: Zimmertemperatur, Temperatur der flüssigen Luft, Zimmertemperatur. Wellenlänge: 435,8 mμ. Kathodenoberfläche: Natrium in atomarer Verteilung auf Platinmohr, Schichtdicke < monoatomar.

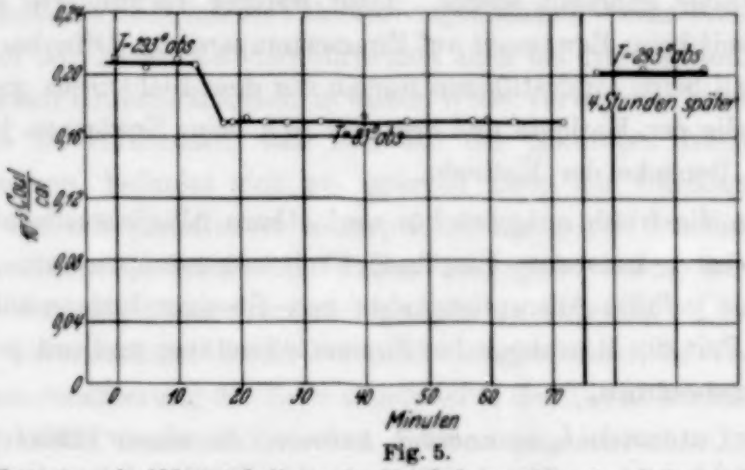


Fig. 5.

Photostrom in Abhängigkeit von der Zeit bei ausreichendem Vakuum; Zimmertemperatur, Temperatur der flüssigen Luft, Zimmertemperatur. Wellenlänge: 313,2 mμ. Kathodenoberfläche: blankes Platin, besetzt mit wenigen Natriumatomen.

Temperatureffekt einbegriffen worden. In Fig. 5 ist ebenfalls zuerst ein scharfer Sprung festzustellen, die Empfindlichkeit bleibt jedoch bei der tiefen Temperatur konstant und geht beim Erwärmen auf den alten Wert zurück[1]).

[1]) Der Unterschied von 3% ist in Anbetracht der langen Zwischenzeit und der leichten Veränderlichkeit derartiger Alkalischichten nicht verwunderlich.

Ein deutlicher Effekt ist also ohne Zweifel vorhanden; man muß jedoch — bei gekühlter Kathode — möglichst schnell hintereinander messen und auf jeden Fall durch zeitweise Kontrolle der Empfindlichkeit in der Nähe der langwelligen Grenze feststellen, ob der betreffende Versuch ohne Störungen verlaufen ist. Dies ist bei den im folgenden mitgeteilten Versuchen geschehen.

Messungsergebnisse.

1. Schichtdicke des Alkalimetalls kleiner als monoatomar. Fig. 6 zeigt die *Empfindlichkeitskurven* eines blanken Platinbleches[1]), auf dem sich nur einzelne Natriumatome befanden, wie aus seiner geringen Empfindlichkeit hervorgeht. Die Empfindlichkeitsabnahme an der langwelligen Grenze ist vorhanden, aber geringer, als sie Ives fand. Besonders bemerkenswert ist, daß bei kurzen Wellen durch die Abkühlung eine *Zunahme* der Empfindlichkeit erfolgt. Dieser letztere Befund kann nach den obigen Ausführungen durchaus nicht durch eine Änderung der Austrittsarbeit, als primär mit der Temperaturerniedrigung verbundenen Effekt, erklärt werden.

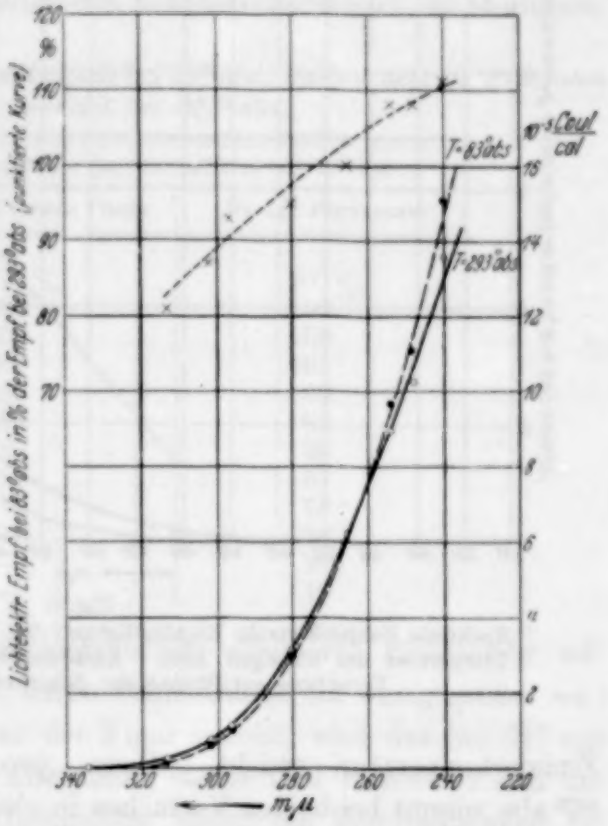


Fig. 6.
Spektrale lichtelektrische Empfindlichkeit bei Zimmertemperatur und bei der Temperatur der flüssigen Luft. Kathodenoberfläche: blankes Platin, besetzt mit wenigen Natriumatomen.

Auch eine Änderung der optischen Eigenschaften der leitenden Unterlage bei der Abkühlung kann man für die Deutung des Anstiegs im kurzwelligen Gebiet nicht heranziehen, denn den gleichen Verlauf, wie bei blankem Platin als Unterlage, zeigen die mit Platinmohr als Unterlage-

[1]) Das Platinblech wurde in gut leitendem Kontakt auf der Kathodenkugel über dem Platinmohrbelag befestigt.

metall erhaltenen Empfindlichkeitskurven der Fig. 7. Bei diesem Versuch war etwas mehr Natrium auf die Kathode aufgedampft worden als bei den vorangehenden; die langwellige Grenze liegt daher bei Zimmertemperatur noch jenseits von 580 mμ. Die Empfindlichkeitsabnahme durch Abkühlung ist jetzt an der langwelligen Grenze viel stärker als in Fig. 6, wie man aus der in beiden Figuren punktiert eingezeichneten Kurve der Empfindlichkeit bei tiefer Temperatur, ausgedrückt in Prozenten der Empfindlichkeit bei

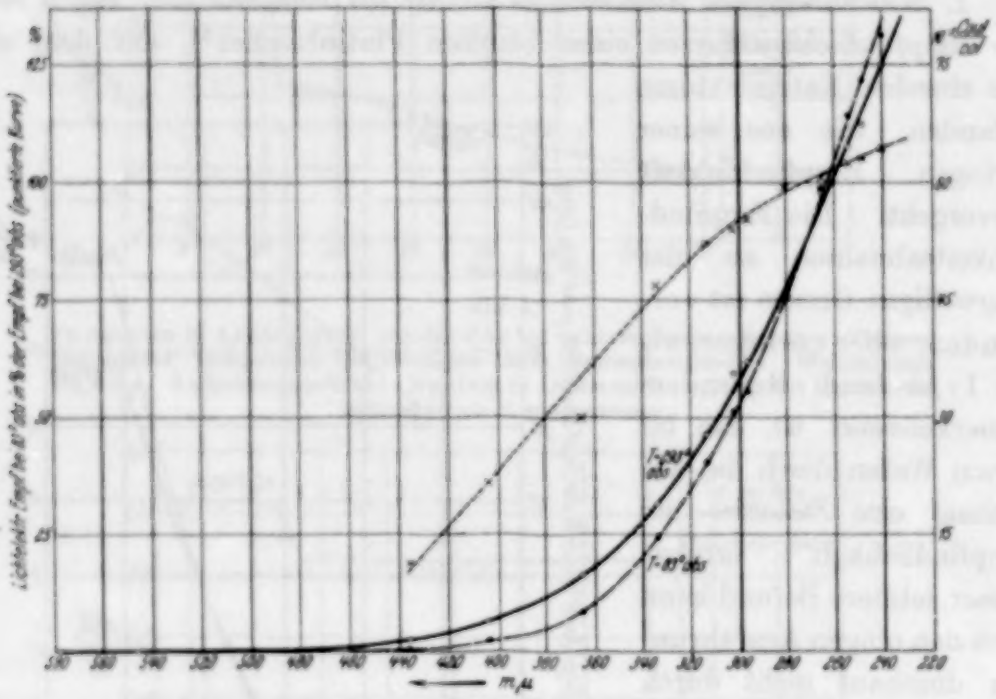


Fig. 7.
Spektrale lichtelektrische Empfindlichkeit bei Zimmertemperatur und bei der Temperatur der flüssigen Luft. Kathodenoberfläche: Natrium in atomarer Verteilung auf Platinmohr, Schichtdicke < monoatomar.

Zimmertemperatur, ersieht. Diese „prozentuale Empfindlichkeit" bei 83° abs. nimmt bei beiden Versuchen in gleicher Weise nach langen Wellen zu ab, wie Tabelle 1 erkennen läßt.

Nach der langwelligen Grenze zu ist die Abnahme der Empfindlichkeit bei Abkühlung um so stärker, je weiter die Grenzwellenlänge vorgeschoben ist.

Wir beobachten also bei „normal" empfindlichen Oberflächen mit adsorbierten Doppelschichten zweierlei Wirkungen bei Abkühlung von 293 auf 83° abs.: 1. Steilerwerden der Empfindlichkeitskurve, verbunden mit einer *Zunahme der spektralen Empfindlichkeit bei kurzen Wellen*; 2. Zurückgehen der langwelligen Grenze, d. h. *Zunahme der Austrittsarbeit.*

2. Schichtdicke des Alkalimetalls größer als monoatomar. Während die auf der Oberfläche vorhandene Doppelschicht bei den normal empfindlichen Schichten, deren Dicke kleiner oder gleich monoatomar ist, voll zur Wirkung kommt, tritt die durch sie bewirkte Verkleinerung der Austrittsarbeit mehr und mehr zurück, wenn sie von weiteren Alkalimetallatomen überdeckt wird. Dafür erhebt sich bei geeigneter Beschaffenheit der Unterlage (vgl. die Einleitung) ein *selektives Maximum*, für dessen Zustandekommen also ebenfalls noch unsichtbare, nur wenige Atomdurchmesser dicke[1]) Alkalimetallschichten ausreichen. Derartige Oberflächen gestatten den Temperatureinfluß auf den selektiven Effekt, frei von Strukturänderungen der Oberfläche oder ähnlichen störenden Nebenerscheinungen, zu studieren.

Tabelle 1. Lichtelektrische Empfindlichkeit bei 83° abs., ausgedrückt in Prozenten der Empfindlichkeit bei 293° abs.

Wellenlänge mμ	Prozentuale Empfindlichkeit bei 83° abs.	
	Na auf blankem Platin	Na auf Platinmohr
239,9	111 %	107 %
248,2	108	105
254,0	108	104
265,5	100	101
280,3	95	99
296,7	93	92
302,2	87	90
313,2	81	87
334,1	—	78
365,5	—	50
404,7	—	36
435,8	—	19

Fig. 8 gibt die Empfindlichkeitskurven einer auf Platinmohr adsorbierten Natriumhaut wieder, deren Schichtdicke ein wenig größer war als monoatomar. Wie man aus der Figur ersieht, wird das bei 317 mμ gelegene Maximum durch die Abkühlung steiler und verschiebt sich um 10 mμ nach kurzen Wellen. Gleichzeitig nimmt die Empfindlichkeit bei langen Wellen ab, bei kurzen zu. Dieser Effekt war bei den vorliegenden Versuchen genau so reversibel, wie die an normal empfindlichen Monoschichten beobachteten Erscheinungen. Die punktiert eingezeichnete Kurve der prozentualen Empfindlichkeit bei 83° abs., bezogen auf die Empfindlichkeit bei Zimmertemperatur, läßt beim Vergleich mit der entsprechenden Kurve der normal empfindlichen Schichten in Fig. 7 erkennen, daß die langwellige Empfindlichkeitsabnahme für die selektive Schicht

[1]) Vgl. J. Brady, l. c.

viel weniger ins Gewicht fällt als für die normale, obwohl die langwellige Grenze der ersteren weiter vorgeschoben ist. Die stärkste Empfindlichkeits*zunahme* durch Abkühlung erfährt das Spektralgebiet des Maximums. Der Unterschied der Austrittsarbeiten bei beiden Temperaturen beträgt auf Grund der Lage der langwelligen Grenzen ungefähr $\Delta\psi = 0{,}2$ Volt, liegt also in der gleichen Größe wie der von Ives an selektiv empfindlichem Kalium gefundene und ist offensichtlich kleiner als der an normal empfindlichen dünnen Schichten mit weit vorgeschobener langwelliger Grenze beobachtete.

Selektiv empfindliche Natriumschichten von wenigen Atomen Dicke weisen somit zwei verschiedenartige Temperatureinwirkungen auf bei Ab-

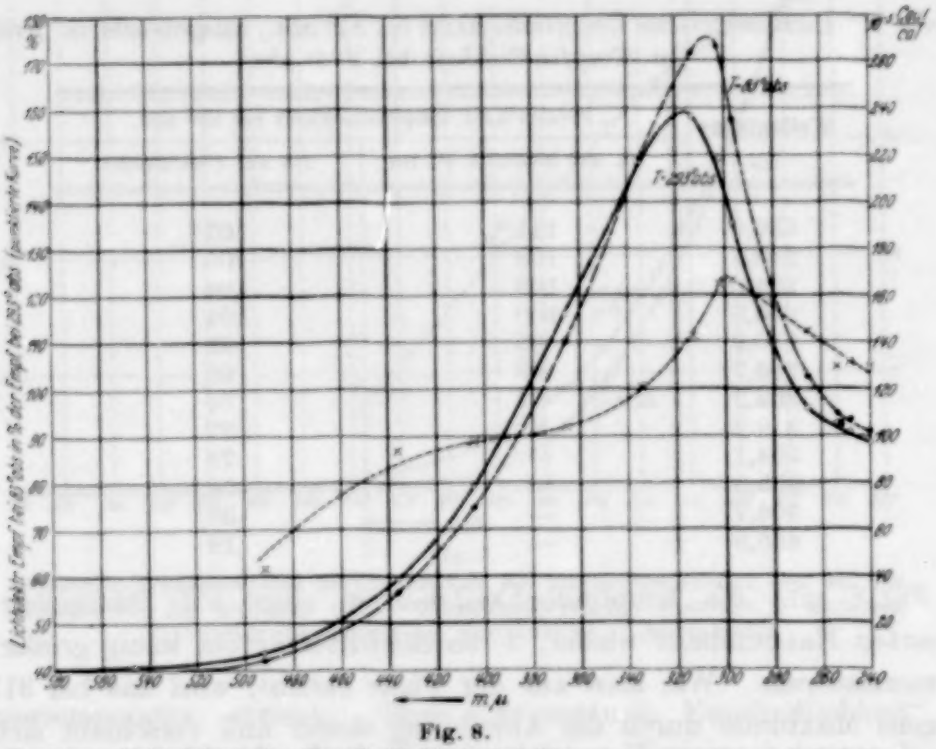


Fig. 8.
Spektrale lichtelektrische Empfindlichkeit bei Zimmertemperatur und bei der Temperatur der flüssigen Luft. Kathodenoberfläche: Natrium in dünner Schicht auf Platinmohr, Schichtdicke > monoatomar.

kühlung von 293 auf 83° abs.: 1. *Stärkeres Hervortreten* des *selektiven Maximums* und *geringe Verschiebung* nach kurzen Wellen. 2. Zunahme der Austrittsarbeit um einen *geringeren* Betrag als bei normal empfindlichen atomaren Schichten.

Besprechung der Versuchsergebnisse.

Die geschilderten Versuche haben gezeigt, daß sich der Temperatureinfluß auf die lichtelektrische Emission dünner Schichten je nach der

Schichtdicke in zweierlei Weise äußert: Bei normal empfindlichen atomaren Schichten verändert er die Wirkung der *Doppelschicht*; bei Schichten > monoatomar verursacht er ein *Steilerwerden des selektiven Maximums.*

Die *Einwirkung auf die Doppelschicht* besteht darin, daß deren *Polarisation* durch Abkühlung herabgesetzt wird, wie man aus der Erhöhung der Austrittsarbeit ψ ersieht. Je kleiner die Austrittsarbeit bei Zimmertemperatur, d. h. je dichter die Besetzung der Oberfläche des Trägermetalls mit Alkaliatomen, desto größer ist der Temperatureinfluß. Dies ergibt sich qualitativ beim Vergleich von Fig. 6 und 7.

Quantitative Angaben über $\Delta\psi$ ermöglicht die Berechnung der lichtelektrischen „*Gesamtemission*", d. h. der Photoströme i, die man erhält, wenn man die gesamte, von einem schwarzen Körper der Temperatur T ausgesandte Strahlung $E(\nu, T)$ auf die lichtempfindliche Fläche auffallen läßt. Um i zu finden, multipliziert man also den Wert $f(\nu)$, d. h. die lichtelektrische Empfindlichkeit bei der Schwingungszahl ν mit dem aus der Planckschen Strahlungsformel erhaltenen Wert von $E(\nu, T)$ und variiert ν bei konstantem T. Durch graphische Integration der Funktion $E(\nu, T) \cdot f(\nu)$ über $d\nu$ ergibt sich die Gesamtemissionskurve für T[1]). Variiert man nun T, so erhält man die „Gesamtemission" i der lichtempfindlichen Fläche als Funktion der Temperatur T des Strahlers. Da nach der Theorie von O. W. Richardson[2])

$$i = M \cdot T^r \cdot e^{-\frac{e_0 \cdot \psi}{k \cdot T}} \tag{1}$$

(M und r Konstanten, e_0 Elementarladung, k Boltzmannsche Konstante), berechnet sich aus der Neigung der „*lichtelektrischen Geraden*", die man erhält, wenn man $\log i - r \cdot \log T$ als Ordinate, $1/T$ als Abszisse aufträgt, die Austrittsarbeit ψ[3]).

Die Anwendung des Verfahrens auf die Empfindlichkeitskurven der Fig. 7 ergibt die in der folgenden Tabelle wiedergegebenen Werte der Gesamtemission

$$\int_{\nu_0}^{\infty} E(\nu, T) \cdot f(\nu)\, d\nu$$

in Ampere.

---

[1]) R. Suhrmann, ZS. f. Phys. **33**, 63, 1925; **54**, 99, 1929.

[2]) O. W. Richardson, Phil. Mag. **23**, 594, 1912; **27**, 476, 1914; ferner S. C. Roy, ebenda **50**, 250, 1925; A. Becker, Ann. d. Phys. **78**, 83, 1925; W. Wilson, Proc. Roy. Soc. London (A) **93**, 359, 1917.

[3]) R. Suhrmann, l. c.; A. Becker, l. c.; S. C. Roy, Proc. Roy. Soc. London (A) **112**, 599, 1926.

Tabelle 2. Lichtelektrische Gesamtemission i einer mit Natrium in atomarer Verteilung besetzten Platinmohroberfläche (vgl. Fig. 7) bei verschiedenen Temperaturen T des Strahlers.

T (abs.) Grad	i bei Zimmertemperatur Amp.	i' bei der Temperatur der flüssigen Luft Amp.
1200	$36{,}5 \cdot 10^{-14}$	$2{,}455 \cdot 10^{-14}$
1400	$13{,}74 \cdot 10^{-12}$	$1{,}641 \cdot 10^{-12}$
1600	$23{,}05 \cdot 10^{-11}$	$4{,}01 \cdot 10^{-11}$
1800	$22{,}35 \cdot 10^{-10}$	$5{,}24 \cdot 10^{-10}$
2000	$14{,}62 \cdot 10^{-9}$	$4{,}23 \cdot 10^{-9}$
2400	$2{,}70 \cdot 10^{-7}$	$1{,}053 \cdot 10^{-7}$
2800	$2{,}72 \cdot 10^{-6}$	$1{,}260 \cdot 10^{-6}$
3200	$15{,}78 \cdot 10^{-6}$	$8{,}84 \cdot 10^{-6}$
3600	$6{,}69 \cdot 10^{-5}$	$4{,}28 \cdot 10^{-5}$
4000	$2{,}10 \cdot 10^{-4}$	$1{,}475 \cdot 10^{-4}$

Wenn die Temperatur des Strahlers von 1200 bis 2000° abs. variiert wird, liegen die Maxima der Gesamtemissionskurven $E(\nu, T) \cdot f(\nu)$, wie man aus Fig. 9 ersieht, für die Zimmertemperaturkurve zwischen 500 und 435 mμ; also verhältnismäßig dicht an der langwelligen Grenze; verwendet man

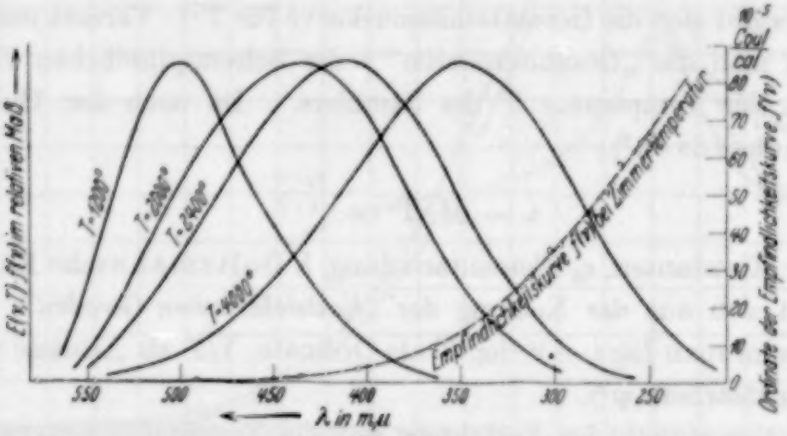


Fig. 9.
Gesamtemissionskurven $E(\nu, T) \cdot f(\nu)$ im relativen Maß bei verschiedenen Temperaturen des Gesamtstrahlers.

dagegen das Temperaturintervall von 2400 bis 4000° abs., so befinden sich die Maxima zwischen 410 und 350 mμ, also weiter entfernt von der langwelligen Grenze. Das Temperaturintervall von 1200 bis 2000° abs. ergibt für Zimmertemperatur $\psi = 2{,}02$ Volt oder $\lambda_0 = 612$ mμ, also einen Wert, welcher der direkten Beobachtung entspricht. Dagegen erhält man mit dem Temperaturintervall von 2400 bis 4000° den wesentlich größeren Wert $\psi = 2{,}98$ Volt oder $\lambda_0 = 415$ mμ.

Hier scheint sich das Vorhandensein von Stellen verschiedener Austrittsarbeit auf der Kathode anzudeuten. Wenn man mit einem Gesamtstrahler

von niederer Temperatur (1200 bis 2000° abs.) belichtet, emittieren vorwiegend die Stellen kleiner Austrittsarbeit ($\psi = 2{,}02$ Volt), bei höheren Temperaturen (2400 bis 4000° abs.) des Gesamtstrahlers emittieren hauptsächlich Stellen größerer Austrittsarbeit ($\psi = 2{,}98$ Volt).

Um den *Einfluß der Abkühlung* auf die Austrittsarbeit quantitativ zu erfassen, gehen wir in folgender Weise vor: Bei Zimmertemperatur sei

$$i = M \cdot T^r \cdot e^{-\psi \cdot \frac{e_0}{k \cdot T}},$$

bei der Temperatur der flüssigen Luft

$$i' = M' \cdot T^r \cdot e^{-\psi' \frac{e_0}{k \cdot T}},$$

denn durch die Abkühlung kann sich ψ *und* M ändern; eine Änderung von r ist für ein und dieselbe lichtempfindliche Fläche unwahrscheinlich. Die Änderung $\Delta\psi = \psi' - \psi$ erhalten wir, indem wir beide Gleichungen durcheinander dividieren und logarithmieren:

$$\log \frac{i}{i'} = \log \frac{M}{M'} + \Delta\psi \cdot \frac{e_0}{k \cdot T} \cdot \log e, \qquad (2)$$

$\log i/i'$ als Funktion von $1/T$ in ein Koordinatensystem eingetragen, ergibt also eine Gerade, aus deren Neigung sich $\Delta\psi$ berechnen läßt.

Wie Fig. 10 (Kurve I) zeigt, ist die Beziehung (2) recht gut erfüllt; die durch die eingetragenen Punkte gelegte Kurve ist trotz des weiten Temperaturbereiches von 1200 bis 4000° nur ganz schwach gekrümmt, innerhalb kleinerer Temperaturintervalle des Strahlers, etwa 1200 bis 2000 oder 2400 bis 4000°, ist eine Krümmung kaum festzustellen. Das Vorhandensein der schwachen Krümmung beruht offensichtlich auf den oben erwähnten Stellen verschiedener Austrittsarbeit. Da die Stellen kleiner Austrittsarbeit, welche den langwelligen Ausläufer der Empfindlichkeitskurve hervorrufen, durch Abkühlung stärker beeinflußt werden, als die Stellen größerer Austrittsarbeit, deren Elektronenemission im kurzwelligen Spektralgebiet überwiegt, muß $\Delta\psi$ für das Temperaturintervall von 1200 bis 2000° größer sein, als wenn die Temperatur des Strahlers von 2400 bis 4000° variiert wird; die Kurve der Gleichung (2) in Fig. 10 muß also eine schwache Krümmung aufweisen. Die Berechnung ergibt für ein Temperaturintervall von

1200 bis 2000° .... $\Delta\psi = 0{,}38$ Volt,
2400 und 4000° .... $\Delta\psi = 0{,}30$ „ .

Bemerkenswert ist, daß die Kurve in Fig. 10 nicht durch den Koordinatenanfang geht, daß also $\log M/M'$ von Null verschieden und zwar negativ ist. Hieraus folgt, daß sich M ebenso wie ψ bei Abkühlung vergrößert.

M nimmt also mit ψ in gleicher Weise zu wie die entsprechende Konstante bei der Glühelektronenemission mit ψ anwächst, wenn die Oberfläche z. B. durch Wegdampfen adsorbierter Thoriumatome[1]) elektronegativer wird.

Wendet man das gleiche Rechenverfahren auf die an blankem Platin, besetzt mit wenigen Natriumatomen, erhaltenen Kurven der Fig. 6 an, so findet man die folgenden Werte der Gesamtemission in dem Temperaturintervall von 1000 bis 2000° abs. des Strahlers.

Tabelle 3. Lichtelektrische Gesamtemission i einer mit wenigen Natriumatomen besetzten blanken Platinoberfläche (vgl. Fig. 6) bei verschiedenen Temperaturen T des Strahlers.

T (abs.) Grad	i bei Zimmertemperatur Amp.	i' bei der Temperatur der flüssigen Luft Amp.
1000	$5{,}54 \cdot 10^{-22}$	$4{,}33 \cdot 10^{-22}$
1200	$1{,}278 \cdot 10^{-18}$	$1{,}070 \cdot 10^{-18}$
1400	$3{,}51 \cdot 10^{-16}$	$3{,}105 \cdot 10^{-16}$
1600	$2{,}56 \cdot 10^{-14}$	$2{,}305 \cdot 10^{-14}$
1800	$7{,}56 \cdot 10^{-13}$	$6{,}99 \cdot 10^{-13}$
2000	$1{,}240 \cdot 10^{-11}$	$1{,}144 \cdot 10^{-11}$

Auch in diesem Falle läßt sich die Änderung der Austrittsarbeit nach Gleichung (2) ermitteln, wie Fig. 10 (Kurve II) zeigt; man erhält $\Delta\psi = 0{,}029$ Volt; für die Austrittsarbeit bei Zimmertemperatur ergibt sich $\psi = 2{,}54$ Volt, entsprechend einer langwelligen Grenze von $\lambda = 349\ \mathrm{m}\mu$. Der Temperatureinfluß ist also geringer, wenn auf der Oberfläche des Trägermetalls nur *wenige* Natriumatome sitzen und daher die Austrittsarbeit relativ groß ist. Der Ausdruck $\log M/M'$ ist auch hier negativ, d. h. M nimmt bei Abkühlung wiederum zu.

Die Vergrößerung von M durch Temperaturerniedrigung ist offensichtlich mit dem Steilerwerden der Empfindlichkeitskurve im kurzwelligen Spektralgebiet eng verknüpft. Für die Punkte der Kurven in Fig. 10, welche jenseits des Schnittpunktes mit der Abszisse liegen, ist nämlich $\log i/i'$ negativ, d. h. $i < i'$; andererseits entsprechen diesen Punkten hohe Temperaturen des Strahlers, bei welchen die Elektronenauslösung hauptsächlich im kurzwelligen Spektralgebiet erfolgt. In diesem Gebiete muß somit die lichtelektrische Empfindlichkeit eine Zunahme erfahren, damit die Gesamtemission $i' > i$ werden kann.

---

[1]) S. Dushman u. J. W. Ewald, Phys. Rev. **29**, 857, 1927.

Ein Überschneiden der Empfindlichkeitskurven bei zwei verschiedenen Temperaturen wurde kürzlich auch von L. W. Morris[1]) und R. P. Winch[2]) beobachtet. Diese Autoren verwendeten Gold- bzw. Silberfolien, die durch Glühen im Vakuum entgast und darauf einmal bei 20° C und ein andermal bei 740 bzw. 600° C untersucht wurden. Die Empfindlichkeitskurven bei 20° C liegen an der langwelligen Grenze niedriger, bei kurzen Wellen höher, als bei den hohen Temperaturen, also im gleichen Sinne verändert wie die Kurven der vorliegenden Versuche. Die Entgasung niedrig schmelzender Metalle kann jedoch durch elektrisches Glühen nicht sehr weit getrieben werden, wie Versuche von Suhrmann gezeigt haben[3]), der eine Herabsetzung der Ausbeute gegenüber im Vakuum geglühten Folien erhielt, verbunden mit einer Verlagerung von λ_0 nach kurzen Wellen, wenn er Gold- und Silberfolien mit Elektronen bombardierte und hierdurch adsorbierte Wasserstoffatome beseitigte, die durch alleiniges Glühen im Vakuum nicht entfernt werden konnten. Es ist daher sehr wohl möglich, daß bei den genannten Autoren an den Metalloberflächen noch polarisierte Wasserstoffatome adsorbiert und dem gleichen Temperatureffekt unterworfen waren, wie die adsorbierten und polarisierten Natriumatome in der vorliegenden Untersuchung.

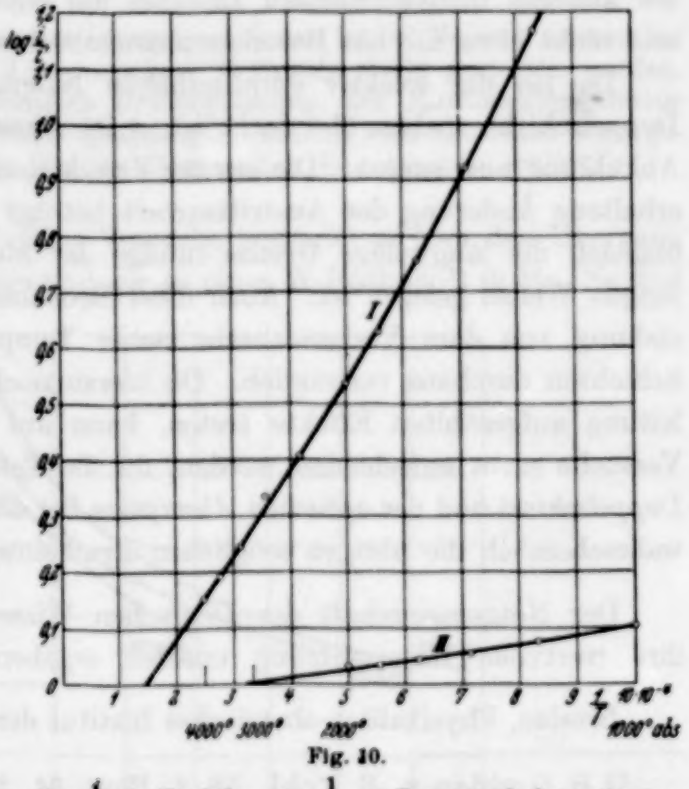


Fig. 10.

$\log \frac{i}{i'}$ als Funktion von $\frac{1}{T}$; i Gesamtemission, wenn Kathode auf Zimmertemperatur, i' Gesamtemission bei gekühlter Kathode. Kathodenoberfläche: I Platinmohr, besetzt mit Natrium in atomarer Verteilung; II blankes Platin, besetzt mit wenigen Natriumatomen.

---

[1]) L. W. Morris, Phys. Rev. **37**, 1263, 1931.

[2]) R. P. Winch, ebenda **37**, 1269, 1931.

[3]) R. Suhrmann, ZS. f. Phys. **33**, 63, 1925; ZS. f. Elektrochem. **37**, 681, 1929.

Bei der Wirkung der Abkühlung auf die *selektiv* empfindliche Schicht handelt es sich sehr wahrscheinlich um eine Beeinflussung der lichtabsorbierenden Zentren, ähnlich der von Gudden und Pohl an verfärbtem Steinsalz beobachteten[1]), also um eine Beeinflussung des Lichtabsorptionskoeffizienten. Wie beim inneren lichtelektrischen Effekt von Gudden und Pohl, ist auch beim äußeren Photoeffekt eine Verschiebung des selektiven Maximums um 10 mμ nach kurzen Wellen zu beobachten, wenn man von Zimmertemperatur auf die Temperatur der flüssigen Luft abkühlt. Diese Tatsache unterstützt die Ansicht, daß es sich beim selektiven Maximum des äußeren lichtelektrischen Effektes um eine selektive *Lichtabsorption* und nicht etwa um ein Resonanzphänomen handelt[2]).

Da bei der selektiv empfindlichen Natriumhaut die monoatomare Doppelschicht soeben überdeckt ist, tritt *deren* Beeinflussung durch die Abkühlung nun zurück. Die aus der Verschiebung der langwelligen Grenze erhaltene Änderung der Austrittsarbeit beträgt daher nur etwa 0,2 Volt, obgleich die langwellige Grenze infolge der hohen Selektivität bei sehr langen Wellen gelegen ist. Auch diese Beobachtung ist mit unserer Vorstellung von dem Vorhandensein *zweier* Temperatureffekte bei dünnen Schichten durchaus verträglich. Ob hierzu noch die anderen in der Einleitung aufgezählten Effekte treten, kann auf Grund der geschilderten Versuche nicht entschieden werden, da die Temperaturbeeinflussung der *Doppelschicht* und der *optischen Absorption* bei den Alkalimetallhäuten sehr wahrscheinlich die übrigen möglichen Erscheinungen überwiegt.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft möchten wir für ihre wertvolle Unterstützung unseren ergebensten Dank aussprechen.

Breslau, Physikalisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule.

---

[1]) B. Gudden u. R. Pohl, ZS. f. Phys. **34**, 249, 1925.

[2]) Vgl. hierzu R. Suhrmann, Vortrag auf der diesjährigen Physikertagung, Phys. ZS., **32**, 929, 1931.

Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven/Holland.

Der Übergang von der Glimmentladung zum Bogen in Edelgasen.

Von **M. J. Druyvesteyn** in Eindhoven (Holland).

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Dezember 1931.)

Der Übergang von der Glimmentladung zum Bogen ist bei Ne und Ar und bei einem Gasdruck höher als 3 cm zwischen W-Kugeln stetig gemessen worden. Die Abhängigkeit der maximalen Brennspannung, der Kathodentemperatur und der Leistung in Watt beim Spannungsmaximum vom Gasdruck wird gemessen und qualitativ aus der thermischen Bogentheorie erklärt.

Im folgenden werden einige Versuche beschrieben über den Übergang von der Glimm- zur Bogenentladung an einer W-Kathode[1]) in He, Ne und

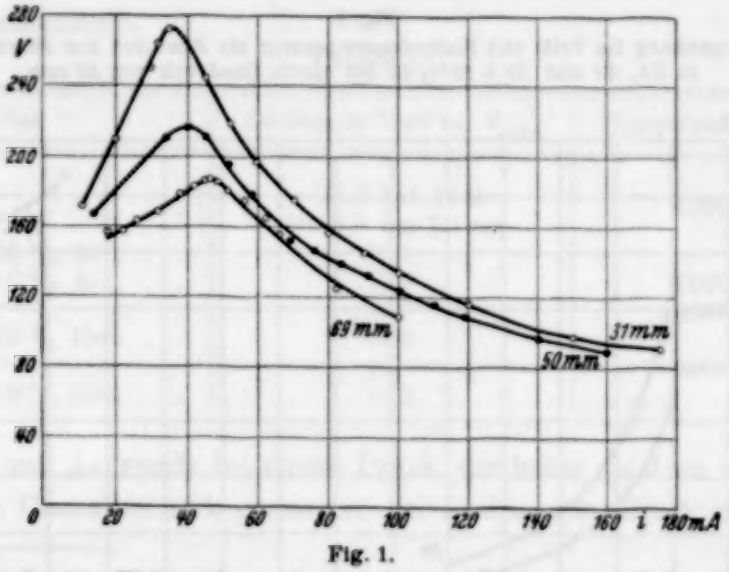


Fig. 1.
Charakteristik einer W-Bogenlampe in Ar bei einem Gasdruck von 31,50 und 69 mm.

Ar. Die Lampen hatten als Elektroden zwei W-Kugeln (Durchmesser der Kugeln 1,8 mm, der Stiele 0,35 mm). Die W-Stiele wurden auf Ni-Pole geschweißt, welche mit Quarzröhren isoliert waren. Da die Entfernung

[1]) G. M. J. Mackay u. C. V. Ferguson, Journ. Frankl. Inst. **181**, 209, 1916; R. Seeliger, Phys. ZS. **27**, 22, 1926; M. Wehrli, ZS. f. Phys. **44**, 301, 1927; Handb. d. Experimentalphys. **13** [3], 608; G. M. Shrum u. H. G. Wiest, Trans. Amer. Inst. Electr. Eng. **50**, 650, 1931.

der Kugeln gering (0,5 bis 1 mm) und der Gasdruck klein war, wurde nie eine positive Säule beobachtet.

Nachdem zwischen den Kugeln einige Male ein Bogen gebrannt hatte und das Gas jedesmal abgepumpt war, konnte man die Stromstärke-

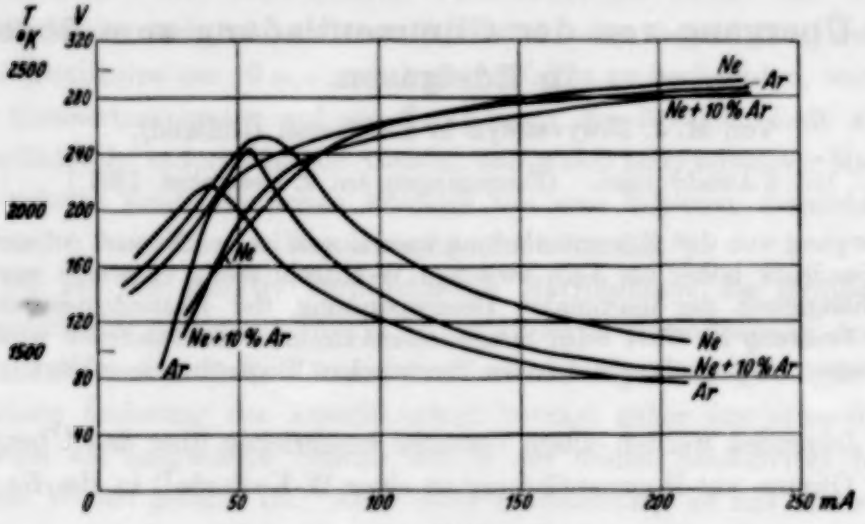


Fig. 2.
Brennspannung (in Volt) und Kathodentemperatur als Funktion der Stromstärke in Ne, Ar und Ne + 10 % Ar bei einem Gasdruck von 50 mm.

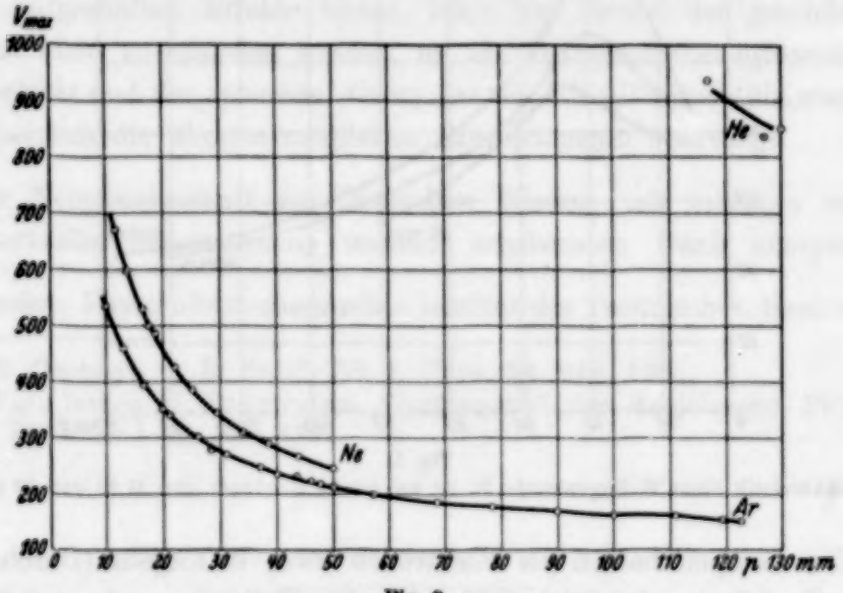


Fig. 3.

Spannungscharakteristik gut reproduzierbar messen. Zur gleichen Zeit wurde die Temperatur der Kathode mit einem Pyrometer gemessen (die Temperatur einer W-Kugel war fast konstant über die ganze Kugeloberfläche). Die Charakteristik ist stetig (Fig. 1 und 2). In der Brennspannung tritt ein Maximum (V_{max}) auf. V_{max} wurde als Funktion des Gasdruckes

gemessen (Fig. 3). Bei V_{max} war die Kathodentemperatur immer 2000° ± 50° K[1]). Auch die Stromstärke (i) bei V_{max} wurde gemessen; sie steigt bei zunehmendem Gasdruck[2]). Das Produkt $i \cdot V_{max}$ gibt die Leistung

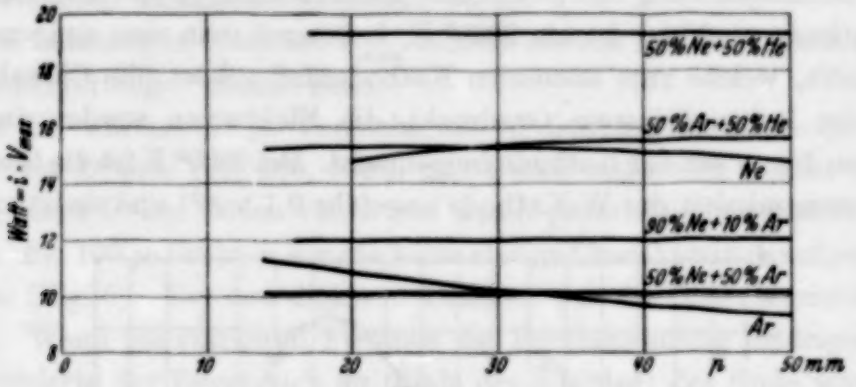


Fig. 4.

in Watt bei V_{max} an und ist nahezu vom Gasdruck unabhängig (Ar bildet eine Ausnahme), wie auch die Temperatur der Kathode bei V_{max}. Die Meßresultate in He, Ne, Ar und einigen Mischungen sind in Tabelle 1 und Fig. 4 aufgenommen.

Tabelle 1.

Gas	Leistung in Watt bei V_{max}	Temperatur bei V_{max}
Ar	11,3 bei 14 mm bis 8,5 bei 90 mm	1970° K
50 % Ne + 50 % Ar . . .	10,1	
90 % Ne + 10 % Ar . . .	12,0	2000
Ne	15,2	2030
50 % Ne + 50 % He . . .	19,3	
He	44	2030
50 % Ar + 50 % He . . .	15,3	

In Ne und Ar wurde bei einem Druck, der höher als 3 cm war, immer eine stetige Charakteristik gemessen, bei niedrigerem Druck und bei He

[1]) Bei Ne war die pyrometrische Temperaturbestimmung ziemlich schwierig, da hier das Glimmlicht störend ist.

[2]) Nach diesen Messungen sollte die oft reproduzierte schematische Fig. 2 bei Seeliger und Schmekel (Phys. ZS. **26**, 471, 1925) bei den Edelgasen und bei einem Druck von einigen Zentimetern einen anderen Verlauf haben als in der zitierten Arbeit angegeben ist, wenigstens wenn man statt der Stromdichte die Stromstärke als Ordinate nimmt. Der Übergang der Glimmentladung zum Bogen findet bei höherem Druck bei stärkerem Strom statt und der Übergang der negativen Schichten (Townsendentladung) zur Glimmentladung findet bei höherem Druck bei schwächerem Strom statt, da in diesem Falle die Raumladungen eher auftreten (ZS. f. Phys. **73**, 33, 1931).

konnte sie nicht stetig aufgenommen werden, da die am meisten gebrauchte Spannung von 1000 Volt hierfür nicht hinreichend war.

Qualitativ kann man die Versuchsergebnisse einfach erklären. Immer ist die Brennspannung fast gleich dem Kathodenfall. Wenn die Temperatur der Kathode niedriger ist als 2000° K, bekommt man eine steigende Charakteristik, welche zum anomalen Kathodenfall gehört (die Charakteristik ist steiler bei niedrigerem Gasdruck), die Elektronen werden durch die positiven Ionen aus der Kathode freigemacht. Bei 2000° K ist die thermische Elektronenemission der W-Kathode ungefähr 0,1 mA[1]) und sie ist vielleicht

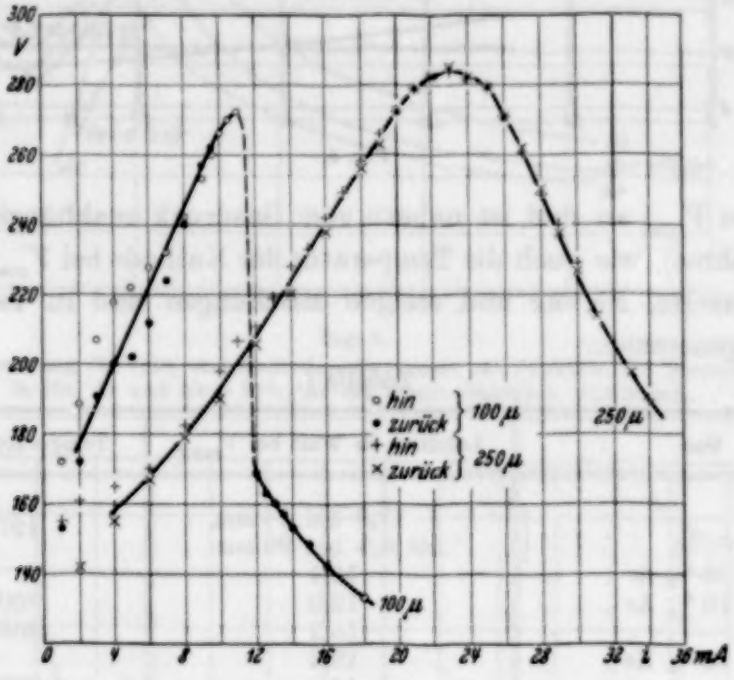


Fig. 5.
Charakteristik in Ne (Druck 46 mm) mit einer W-Drahtkathode von 100 bzw. 250 μ Durchmesser.

ein merklicher Teil der Elektronenstrom an der Kathode. Sobald nun der Strom stärker wird, nimmt die Elektronenemission erheblich zu und die Spannung sinkt, da die positiven Ionen weniger Elektronen aus der Kathode freizumachen haben, um die Stromstärke zu bekommen. Bei noch größerer Stromstärke wird die Spannung ungefähr gleich der Ionisationsspannung des Gases und der thermische Elektronenstrom ist nur etwas kleiner als der Bogenstrom (mehr als die Hälfte des Bogenstromes).

Die Leistung in Watt bei V_{max}, also $i \cdot V_{max}$, wird größtenteils in Wärme an der Kathode umgesetzt; sie wird von der Kathode durch Wärme-

[1]) Der Schottkyeffekt ist hierbei vernachlässigt.

leitung des Gases und durch Strahlung abgegeben. Wenn die Wärmeleitung vom Druck unabhängig ist, wird, da die Kathodentemperatur bei V_{max} konstant ist, die Leistung in Watt bei V_{max} unabhängig vom Gasdruck sein, wie auch annähernd gefunden wurde.

Die Leistung in Watt bei V_{max} nimmt ab von He bis Ar, wie auch das Wärmeleitvermögen dieser Gase.

In Ne wurden einige Versuche mit W-Drähten als Kathode (Durchmesser der Drähte 100, 250, 500 μ und 1 mm) angestellt, welche mit Ausnahme eines freien Endes von 5 mm durch passende Quarzröhren isoliert waren. Bei 100 μ-Drähten konnte keine stetige Charakteristik aufgenommen werden (Fig. 5). Bei den dickeren Drähten war die Charakteristik immer stetig. Wenn bei stärkeren Strömen die Brennspannung niedriger wurde, konzentrierte der Bogen sich am Ende des Drahtes; das Ende wurde auch am heißesten. Dieser Übergang war aber reversibel und stetig (ausgenommen bei den 100 μ-Drähten). V_{max} und die Leistung in Watt bei V_{max} war in ähnlicher Weise vom Druck abhängig wie bei den W-Kugeln und diese Werte waren auch bei dickeren Drähten größer als bei dünneren.

Man kann die Versuchsergebnisse an den benutzten W-Kathoden wenigstens qualitativ aus der thermischen Bogentheorie erklären.

Bei weiteren Versuchen würde es interessant sein, andere Kathodenmaterialien zu prüfen und auch die Kathode von einem besonderen Stromkreis zu erwärmen.

Eindhoven (*Holland*), den 23. Oktober 1931.

Das Bandenspektrum des Berylliumhydrides.

Von **Ernst Olsson** in Stockholm.

(Eingegangen am 30. November 1931.)

Im Bandenspektrum des BeH sind zwischen λ 4800 und 5600 neun Banden analysiert und in das System $^2\Pi \rightarrow {}^2\Sigma$ eingeordnet worden. Die Dublettaufspaltung des $^2\Pi$-Zustandes wird mit der Formeldarstellung nach Hill–Van Vleck verglichen. Die Bandenkonstanten wurden gegeben. Einige Betrachtungen über die Möglichkeit, die Dissoziationsarbeit aus Rotationstermkonstanten zu berechnen, werden angestellt. Nach einem Be^8-Isotop wurde gesucht.

Durch Untersuchungen von Watson[1]), Petersen[2]) und Bengtsson[3]) wurde im Jahre 1928 das Bandenspektrum des BeH bekannt. Im Gebiet λ 4800 bis 5120 Å wurde ein System aufgezeigt, das aus nur einer Gruppe, $\Delta v = 0$, bestehen sollte. Davon wurde nur die Bande (0, 0) ausgemessen und bis zum 45. Gliede verfolgt. Messungen der übrigen Banden stehen bis jetzt noch aus. Eine Analyse derselben mußte auch unsicher werden, wenn es keine anderen Gruppen zum Vergleichen gibt.

Schon nach der ersten Aufnahme zur vorliegenden Untersuchung war es aber klar, daß auch die Banden $\Delta v = -1$ stark genug sind, um gemessen werden zu können. Sie konnten sogar in einem gewöhnlichen Spektroskop mit gerader Durchsicht beobachtet werden, und dabei wurden bis zu sieben Kanten gezählt. Es war somit die Möglichkeit einer eingehenderen Analyse des Systems gegeben.

Bedingung für die große erreichte Intensität war die Verwendung eines von Hulthén konstruierten Bogens. Die Elektroden sind /| -förmig gestellt, und das Licht wird seitlich zu deren Ebene entnommen. Der Berylliumbogen in Wasserstoff pflegt mit senkrechten Elektroden sehr unruhig zu brennen. Hier war beinahe nichts davon zu verspüren. Als obere schräge Elektrode diente ein Kupferstab, das Beryllium wurde von einem kupfernen Halter gefaßt. Vielleicht hatte auch ein unvermeidliches Legieren der Metalle einen günstigen Einfluß auf die Flamme, ganz so wie nach Bengtsson[4]) ein gewisser Zusatz an Al das Hervortreten der Silberhydridbanden in hohem Grade befördert.

Die spektroskopische Apparatur (großes Konkavgitter) ist von Grundström[5]) näher beschrieben.

---

[1]) W. W. Watson, Phys. Rev. **32**, 600, 1928.
[2]) M. Petersen, ebenda **31**, 1130, 1928.
[3]) E. Bengtsson, Nature **123**, 529, 1929.
[4]) E. Bengtsson, ebenda **127**, 14, 1931.
[5]) B. Grundström, ZS. f. Phys. **69**, 235, 1931.

In der Tabelle 1 sind die Messungen von neun Banden mitgeteilt. Auch die Bande (0, 0) wurde mitgenommen, weil die Dublettaufspaltung in $^2\Pi$ hier weiter gemessen und dadurch ein etwas vollständigeres Bild

Tabelle 1.

K	I	R	I	P	I	Q
			(0, 0).			
1	1	20072,95			1	20031,79
	2	72,06				30,22
2	½	93,85	½	19991,20	2	32,17
		93,37	0	89,65	1	31,29
3	3*u*	20115,14	1	71,32	1	32,82
		14,78		70,47	2	32,17
4	2	36,65	1	51,93	1	33,83
		36,24		51,37		33,35
5	2	58,27	2	32,95	2	35,09
		57,98		32,48		34,70
6	2	80,02	1	14,36	2	36,59
		79,81		13,99		36,28
7	3	20201,85	1	19896,23	2	38,40
		01,65		95,96		38,10
8	3	23,91	2	78,53	2	40,45
		23,71		78,32		40,17
9	3	45,93	2	61,35	2	42,72
		45,75		61,15		42,50
10	3	68,00	2	44,59	2	45,21
		67,83		44,48		45,03
11	3	90,08	2	28,38	2	48,01
		89,93		28,28		47,83
12	3	20312,10	3	12,67	2	51,04
		11,97		12,54		50,80
13	3	34,04	3	19797,41	2	54,24
		33,92				54,09
14	3	55,91	2	82,77	3	57,67
		55,79				57,49
15	3	77,64	3	68,73	2*u*	61,26
		77,49		68,63		
16	3	99,27	3	55,23	2	65,21
		99,12		55,12		65,06
17	3	20420,69	3	42,20	3	69,23
		20,53				
18	2	41,90	2	29,86	3	73,53
		41,77		29,73		73,38
19	3	62,92	2	18,00	2	77,94
		62,81		17,88		77,79
20	3	83,74	2	06,74	3	82,41
		83,57				82,21
21	3	20504,22	2	19696,05	3	87,20
		04,06				87,05
22	2	24,35	3	85,95	3	92,06
		24,25				
23	2	44,27	2	76,48	2	97,07
		44,15				
24	2	63,73	2	67,52	2	20102,21
25	2	82,80	2	16	3	07,37

K	I	R	I	P	I	Q
26	2	20601,47	2	19651,33	2	20112,71
						12,60
27	2	19,67	1	44,09	2	18,08
28	2	37,40	1	37,33	2	23,49
29	2	54,61	1	31,14	2	28,92
30	2	71,25	½	25,45	1	34,32
31	2	87,35	½	20,18	1	39,72
32	2	20702,83	0	15,48	2	45,09
						44,96
33	2	17,62	0	11,05	1	50,32
34					½	60,44

(1, 1).

2	0	20112,15	0	20012,72		
		11,51		11,00		
3	1 ü	32,61	½	19993,37		
	½	32,15		92,55		
4	1	53,18	½	74,48		
		52,85		[illegible]		
5	1	73,95	1	55,94		
		73,66		55,44		
6	1	94,73	1	37,74	1	20056,01
		94,55		37,[illegible]		55,73
7	2	20215,65	1 u	19,89	ə	57,49
		15,46		19,67	1	57,24
8	2	36,54	1	02,50	1	59,15
		36,44		02,34		58,95
9	2	57,53	½	19885,53	1	60,88
		57,40		85,37		
10	2	78,45	2	68,97	1	62,94
		78,35		68,77		
11	2	99,43	2	53,02	2 ü	65,21
		99,26		52,87		
12	2	20320,11	2	37,23	1	67,59
		19,98				
13	2	40,76	2	22,03	2 u	70,29
		40,64				
14	2	61,27	2	07,38	1	72,95
		61,16				
15	2	81,56	2	19793,18	1	75,97
		81,45				
16	2	20401,64	1 u	79,44	1	79,04
						78,96
17	2	21,62	1	66,29	3 ü	82,21
		21,49				
18	2 u	41,18	1	53,62	1	85,53
19	2	60,57	1	41,44	1	89,00
		60,46				
20	2	79,57	2 ü	29,86	1	92,52
		79,49		29,73		
21	2	98,33	1	18,57	1	96,12
		98,21				

K	I	R	I	P	I	Q
22	2	20516,57	1	19707,99	1	20099,80
		16,45				
23	2	34,36	1	19697,80	1	20103,55
		34,27				
24	1	51,91	1	88,15	3 u	07,37
		51,80				
25	½	68,88	½	78,93	1	11,12
		68,79				
26	1	85,20	1	70,22	3 u	14,78
27	1	20601,05	0	62,04	1	18,64
28	0	16,32	0	54,22	1	22,39

(2, 2).

2	0	20121,78				
		21,19				
3	½	41,37	0	20007,01		
		40,92		06,17		
4	0	61,15	0	19988,56		
		60,82		87,95		
5	½	80,88	1 u	70,47		
		80,61	0	70,10		
6	½	20200,73	0	52,61		
		00,51		52,25		
7	½	20,55	0	35,12		
				34,80		
8	½	40,41	0	17,96		
		40,29		17,72		
9	1	60,22	0 u	01,08		
		60,10				
10	½	79,94	0	19884,70		
		79,79				
11	2 u	99,43	2 u	68,97	0	20073,80
		99,26		68,77		
12	½	20318,94	2 u	53,02	1	75,43
				52,87		
13	½	38,26	1	37,86	0	77,37
		38,15				
14	1	57,39	1	23,10	½	79,44
	2 u	57,16				
15	1	76,05	1	08,73	1	81,53
		75,95				
16	2	94,60	½	19794,80	1	83,71
		94,49				
17	½	20412,83	½	81,32	½	86,04
		12,73				
18	2	30,79	1 u	68,40	½	88,29
		30,69				
19	½ u	48,26	½	55,67	1	90,62
		48,14				
20	1	65,31	0	43,55	½	92,97
21	1	82,06	½ u	31,81	½	95,41
		81,94				

K	I	R	I	P	I	Q
22	2 ü	20498,33	½	19720,47	½	20097,76
		98,21				
23	½	20513,99	0	09,61	½	20100,13
24	0	29,23	0	19699,17	0	02,52
		29,09				
25	0 uu	43,82	0	89,10	0	04,68
26	½	57,76	0	79,44	0	06,92
27	0	71,12				
28	0	83,58				
29	0	95,44				
30	0	20606,37				
				(3, 3).		
4			0	19993,81		
			1 ü	93,37		
5	0	20178,89	0	76,12		
		78,17		75,70		
6	0	97,69	0	58,67		
				58,35		
7	0	20216,49	u	41,45		
		16,24				
8	0	35,21				
		34,99				
9	½ u	53,67	0	07,81		
		53,57				
10	½	72,17	0	19891,[illegible]		
		72,03				
11			0	7[illegible]68		
12	0	20308,44	0	[illegible],14	0	20073,80
		08,25				
13	1	26,13	ü	44,59 / [illegible]4.48	½ u	75,05
14	0	43,59	0	2[illegible]	0	76,55
15	½	60,83	0	[illegible]5,42	2[illegible]	77,79
16			0	01,19	1	78,96
17	1	94,13	0	19787,41	½	80,37
18	0	20410,19				
19	0	25,73				
20	0	40,92				
21	0	55,44	0	35,92		
22	0	69,40				
23						
24			0	01,21		
				(4, 4).		
7	00	20203,24				
8	ü	(20,55)				
9		38,07	00	19906,12		
10		55,14		19889,98		
11	ü	(72,10)		74,32		
12		88,55		58,77		
13		20304,84		43,42		
14		20,78	ü	28,33		
15				13,72		
16				19799,36		

K	I	R	I	P	I	Q
			(0, 1).			
3	1	18132,41				
		31,96				
4	½	56,43				
		56,00				
5	1 *u*	80,88	2 *u*	17955,32		
6	1	18206,43	1	40,78	2 *u*	18063,03
				40,51		62,77
7	1	32,74	2	26,94	3	69,26
						69,06
8	3	59,62	2	14,20	3	76,10
9	2	87,22	2	02,56	2	83,92
10	1	18315,42	2	17892,01	3	92,63
11	2	44,22	1	82,55	3	18102,21
12	2	73,58	2	74,20	3	12,55
13	3	18403,46	2	67,00	2	23,73
14	1	33,96	2	60,95	3	35,75
15	1	65,13	2	56,05	3	48,58
16	1	96,30	2	52,24	4	62,17
17	1	18528,11	2	49,67	2	76,64
18	3	60,28	3	48,07	2	91,87
19	2	92,85	3	48,07	2	18207,83
20	2	18625,66	1	48,85	2	24,54
21	1	58,97	1	50,90	2	42,02
22	1	92,47	1	54,13	2	60,22
23	1	18726,21	1	58,51	2	79,14
24	½	60,26	½	64,10	2	98,75
25	½	94,35	½	70,80	2	18319,02
26	1	18828,51	½	78,65	1	39,98
27	1	63,15	0	87,64	1	61,58
28			½	97,82	2	83,96
29			2	19709,15	½	18406,79
30			½	21,31		
31			½	34,83	1	54,32
			(1, 2).			
2					½	18142,91
						42,24
3	1	18225,76			1	46,19
		25,29				45,65
4	½	48,92			2 *u*	49,38
		48,63				
5	1	72,63	0	18054,88	1	53,67
				54,40		53,34
6	2 *u*	97,17	2	40,38	3	58,67
				40,11		58,42
7	1	18322,62	2	26,84	3	64,41
8	2	48,56	2	14,48	3	71,10
9	3	75,22	3	03,15	3	78,59
10	1	18402,35	2	17992,88	3	86,88
11	*u*	29,67	3	83,68	3	96,06
12	2	58,34	2	75,57	3	18205,95
13	2	8.,23	2	68,55	3	16,72
14	2	18516,39	2	62,54	3	28,22
15	1	46,05	3	57,70	4	40,51
16	2	76,20	2	54,00	3	53,47

K	I	R	I	P	I	Q
17	2	18606,66	2	17951,40	3	18267,31
18	2	37,52	1	49,93	3	81,88
19	2	68,69	3	49,53	3	97,17
20	1	18700,17	1	50,37	2	18313,13
21	1	31,83	1	52,25	2	29,80
22	0	63,93	2	55,32	3	47,20
23	½	96,03	1	59,51	2	65,23
24	1	18828,51	1	64,81	2ü	83,96
25	1	61,01	1	71,19	3ü	18403,46
26	0	93,61	1	78,79	1u	23,40
27	1	18926,46	1	87,54	1	44,19
28	½	58,64	1	97,28		
29			1	18008,21		
30			½	20,28		
31			1	33,40		
			(2, 3).			
4	½u	18334,73				
5	2u	57,75	0	18147,67		
				47,13		
6	1	81,68	½u	33,49		
7	1	18406,05	1u	20,53		
8	½	31,19	2u	08,63		
9	1	56,69	1	18097,63	2	18266,87
10	2	82,78	1	87,62	3	74,83
11	1	18509,42	2	78,57	2	83,68
12	1	36,57	2	70,79	2	93,16
13	3	64,25	1	64,00	2	18303,45
14	2	92,29	1uu	58,11	2	14,48
15	2	18620,75	2	53,54	2	26,24
16	2	49,55	2	49,99	2	38,78
17	2u	78,71	2	47,48	3	51,95
18	2	18708,28	3ü	45,84	3	65,99
19	1	38,16	3ü	45,63	2	80,50
20	1	68,20	1	46,49	3	95,88
21	1	98,61	1	48,35	3	18412,04
22	1	18829,12	1	51,39	½	28,66
23	0	59,92	1	55,55	3ü	45,84
24	½	90,20	ü		1	64,06
25	0	18921,98	1	67,25	2u	82,78
26			1	74,78	1	18502,15
27			3ü	83,96	1	22,24
			(3, 4).			
7	½	18483,96	½	18208,92	½u	18336,87
8	1	18508,02	½	18197,37	2	43,01
9	½	32,64	3ü	86,88	2	50,01
10	2	57,63	½	77,28	2uü	57,75
11	2	83,28	1	68,71	3ü	65,99
12	½	18609,44	1	61,21	3ü	75,22
13	1	35,91	½	54,61	1	85,16
14	1	62,84	2ü	49,38	3ü	95,88
15	1	90,19	2	44,87	2	18407,28
16	1	18717,79	2	41,51	2	19,26
17	0	45,94	2	39,30	1	32,17
18			2	38,18	3ü	45,84
19			2	38,18	1ü	60,02

dieser Bande gegeben werden konnte. Auch die Analyse der ersten Linien ist ein wenig verschieden, was zur Folge hatte, daß der Verlauf der Λ-Aufspaltung regelmäßig wurde. Die Bezifferung ist überall durch exakte Kombinationsbeziehungen gesichert (s. Tabelle 2 und 3). Die Banden der Gruppe $\Delta v = 0$ sind in zweiter Ordnung aufgenommen, Dispersion = 0,9 Å/mm, diejenigen der Gruppe $\Delta v = -1$ in erster Ordnung. Das Suchen nach weiteren Gruppen wird mit kleineren Spektrographen fortgesetzt werden.

Jede Bande besteht aus einem P-, Q- und R-Zweig. Die Q-Zweige der Gruppe $\Delta v = 0$ sind sehr zusammengedrängt. Außerdem lagern sie sich übereinander, weshalb sie nur sehr unvollständig gemessen werden konnten. Die Konvergenzstellen der Q-Zweige [Mittelpunkt von Q_1 (1) und Q_2 (1)] seien hier mitgeteilt:

(0, 0) bei 20031,3 cm^{-1}
(1, 1) „ 20051,6
(2, 2) „ 20063,4
(3, 3) „ 20066,2
(4, 4) „ 20060,3

Diese bilden also eine nach Rot abschattierte Kante mit dem Kopfe bei (3, 3), $\nu = 20066{,}2$. Weil die zweite Differenz konstant — 8,8 zu sein scheint, berechnet man leicht die angenäherten Zahlen:

(5, 5) bei 20046 cm^{-1}
(6, 6) „ 20022
(7, 7) „ 19990

Der Q-Zweig von (5, 5) kann an der berechneten Stelle als eine unauflösbare Schwärzung innerhalb 3 bis 4 Frequenzeinheiten beobachtet werden. Die von Watson erwähnten Kanten an der langwelligen Seite von (0, 0) können also kaum andere sein als (6, 6) und (7, 7), um in die Gruppe $\Delta v = 0$ eingeordnet werden zu können.

§ 1. Die oben erwähnten Banden wurden schon von Anfang an als einem $^2\Pi \rightarrow {}^2\Sigma$-Übergang angehörig gedeutet, weil infolge der Analogie zu den Hydriden MgH, CaH usw. ein solches System erwartet werden mußte. Watson und Parker[1] haben später die Richtigkeit dieser Annahme durch Untersuchungen über die Feinstruktur gesichert. Die Dublettaufspaltung der $^2\Pi$-Terme wurde nachgewiesen und hatte die vorauszusehende Größe. Das Intensitätsverhältnis der beiden Komponenten zueinander ist in guter Übereinstimmung mit demjenigen, welches sich aus

[1]) W. W. Watson u. A. E. Parker, Phys. Rev. **37**, 167, 1931.

Tabelle 2.

$\Delta_2 F'(J) = F'(J+1) - F'(J-1)$.

K	$v'=0$		$v'=1$		$v'=2$		$v'=3$		$v'=4$
	(0, 0)	(0, 1)	(1, 1)	(1, 2)	(2, 2)	(2, 3)	(3, 3)	(3, 4)	(4, 4)
2	103,18		99,97						
3	144,06		139,42		134,56				
4	184,80		178,82		172,73				
5	225,41	225,56	218,12	217,99	210,46	210,35	203,62		
6	265,74	265,78	257,05	256,92	248,19	248,19	239,18		
7	305.65	305,80	295,78	295,78		285,52	274,92	275,04	
8	345,38	345,42	334,07	334,08	322,51	322,56		310,65	299,16
9	384,59	384,66	372,02	372,07	359,08	359,06	345,81	345,76	331,95
10	423,38	423,41	409,53	409,47	395,17	395,16	380,51	380,35	365,16
11	461,68	461,67	446,40	(445,99)	430,48	430,85		414,57	(397,78)
12	499,43	499,38	482,82	482,77	465,99	465,78	448,21	448,23	429,78
13	536,57	536,46	518,67	518,68	500,35	500,25	(481,59)	481,30	461,42
14	573,08	573,01	553,84	553,85	534,18	534,18	513,66	513,46	492,45
15	608,89	609,08	588,33	588,35	567,27	567,21	545,41	545,32	
16	644,03	644,06	622,20	622,20	599,75	599,56		576,28	
17	678.41	678,44	655,27	655,26	631,46	631,23	606,72	606,64	
18	712,04	712,21	687,56	687,59	662,34	662,44			
19	744,93	744,78	719,08	719,16	692,53	692,53			
20	776,92	776,81	749,73	749,80	721,76	721,71			
21	808,09	808,07	779,70	779,58	750,19	750,26			
22	838,35	838,34	808,52	808,61	777,80	777,73			
23	867,73	867,70	836,52	836,52	804,38	804,37			
24	896,21	896,16	863,71	863,70	829,99				
25	923,64	923,55	889,91	889,82	854,72	854,73			
26	950,14	949,86	914,98	914,82	878,32				
27	975,58	975,51	939,01	938,92					
28	1000,07		962,10	961,36					

den Gleichungen berechnet, die Mulliken[1]) aus den Formeln von Hönl und London, sowie Sommerfeld und Hönl hergeleitet hat. Watson und Parker geben die folgende Tabelle:

	P_1/P_2 (ber.)	P_1/P_2 (beob.)
$P(2)$	1 : 0,56	1 : 0,51
$P(3)$	1 : 0,70	1 : 0,83
$P(4)$	1 : 0,77	1 : 0,74

Der größere Unterschied bei $P(3)$ kann sicher auf die Überlagerung von $P(5)$ der Bande (2, 2) zurückgeführt werden.

Den numerischen Berechnungen der Aufspaltung legen wir jetzt die Formel von Hill–Van Vleck[2]) zugrunde.

$$F_{1,2}(J) = B\left[(J+{}^1/_2)^2 - \Lambda^2 \pm {}^1/_2\left(4(J+{}^1/_2) + \alpha(\alpha-4)\Lambda^2\right)^{1/2}\right].$$

[1]) R. S. Mulliken, Phys. Rev. **30**, 785, 1927.

[2]) E. Hill u. J. H. Van Vleck, Phys. Rev. **32**, 250, 1928.

Tabelle 3. $\Delta_2 F''(J) = F''(J+1) - F''(J-1)$.

K	$v''=0$	$v''=1$		$v''=2$		$v''=3$		$v''=4$	
	(0, 0)	(1, 1)	(0, 1)	(2, 2)	(1, 2)	(3, 3)	(2, 3)	(4, 4)	(3, 4)
2	101,61								
3	141,96	137,63		133,23					
4	182,24	176,69	176,87	170,86	170,89				
5	222,27	215,43	215,57	208,56	208,53				
6	262,03	254,03	253,94	245,79	245,79	237,08	237,22		
7	301,49	292,22	292,23	282,78	282,69		273,05		
8	340,50	330,11	330,18		319,47	308,56	308,42	297,12	297,08
9	379,27	367,62	367,61	355,65	355,68	343,51	343,57	(330,57)	330,74
10	417,51	404,52	404,67	(391,29)	391,54	377,94	378,12	363,75	363,93
11	455,31	441,17	441,22	(426,92)	426,78	411,96	411,99	396,37	396,42
12	492,60	477,32	477,22	(461,69)	461,12		445,42	428,68	428,67
13	529,27	512,67	512,63	495,84	495,80	478,42	478,46	(460,22)	460,06
14	565,30	547,52	547,41	529,38	529,53	510,71	510,71	491,12	491,04
15	600,67	581,78	581,72	562,48	562,39	542,40	542,30	521,42	521,33
16	635,37	615,22	615,46	594,68	594,65	573,42	573,27		550,89
17	669,40	648,02	648,23	626,15	626,27		603,71		579,61
18	702,67	680,12	680,04	657,11	657,13		633,08		607,76
19	735,10	711,38	711 43	687 18	687,15		661,79		
20	766,82	741,95	741,95	716,39	716,44	689,81	689,81		
21	797,71	771,54	771,53	744,84	744,85		716,81		
22	827,66	800,47	800,46	772,39	772,32		743,06		
23	856,78	828,36	828,37	799,10	799,12	768,19			
24	885,05	855,39	855,41	824,89	824,84		792,67		
25	912,40	881,64	881,61	849,72	849,72		815,42		
26	938,71	906,80	906,71		873,47		838,02		
27	964,14	930,98	930,69		896,33				
28					918,25				
29					938,36				

Wir können hier sowohl die Bezeichnungen des Falles *a* als die des Falles *b* benutzen. Weil der Fall *b* am nächsten verwirklicht ist, werden diese Bezeichnungen im Gebrauch die bequemsten. Wir führen weiter die Abkürzung $\alpha(\alpha - 4) = x$ ein:

$$\begin{cases} F_1(K) = B[(K+1)^2 - 1 - {}^1/_2(4(K+1)^2 + x)^{1/2}], \\ F_2(K) = B[K^2 - 1 + {}^1/_2(4K^2 + x)^{1/2}]. \end{cases}$$

Wenn x klein ist, ist eine Reihenentwicklung zulässig.

$$\begin{cases} F_1(K) = B\left[(K+1)^2 - 1 - {}^1/_2\left(2(K+1) + \frac{x}{4(K+1)} - \frac{x^2}{64(K+1)^3} + \cdots\right)\right], \\ F_2(K) = B\left[K_2 - 1 + {}^1/_2\left(2K + \frac{x}{4K} - \frac{x^2}{64K^3} + \cdots\right)\right], \end{cases}$$

$$\begin{cases} F_1(K) = B\left[K(K+1) - 1 - \left(\frac{x}{8(K+1)} - \frac{x^2}{128(K+1)^3} + \cdots\right)\right], \\ F_2(K) = B\left[K(K+1) - 1 + \left(\frac{x}{8K} - \frac{x^2}{128K^3} + \cdots\right)\right]. \end{cases}$$

Der Ausdruck für die Aufspaltung wird also:

$$\Delta F(K) = -B\left(\frac{x}{8}\,\frac{2K+1}{K(K+1)} - \frac{x^2}{128}\cdot\frac{K^3+(K+1)^3}{K^3(K+1)^3}\right).$$

Beim Gleichsetzen dieses Ausdrucks mit den gefundenen Werten bekommen wir

$$x = \alpha(\alpha-4) = A/B\,(A/B-4) = -0{,}788,$$
$$A = 2{,}14\ \mathrm{cm}^{-1},$$

weil $A/B > 0$ und < 4 gewählt wird.

In unserem Falle gibt der benutzte Ausdruck die gleiche Genauigkeit wie die vollständige Hill–Van Vleck sche Formel. Bei $K = 1$ wird der Wert des letzten Gliedes etwa 3% von dem des ersten. Von $K = 3$ an gibt schon

$$\Delta F(K) = -\frac{Bx}{8}\cdot\frac{2K+1}{K(K+1)}$$

eine hinreichende Genauigkeit. Mulliken hat eine ähnliche noch einfachere Formel abgeleitet. Folgende Tabelle gibt die berechnete und die beobachtete Aufspaltung. Weil $B_v x = A\,(A/B_v - 4)$, hängt die Aufspaltung nur sehr wenig von den kleinen Änderungen in B_v ab. Die Berechnungen sind darum nur für die Bande (0, 0) durchgeführt.

Tabelle 4.

	Bande (0, 0)				Bande (1, 1)			Bande (2, 2)	
	$\Delta F(K)$ aus $R(K-1)$	$P(K+1)$	$Q(K)$	ber.	$R(K-1)$	$P(K+1)$	$Q(K)$	$R(K-1)$	$P(K+1)$
$K=1$		1,55	1,57	1,57		1,72			
2	ü 0,89	ü 0,85	ü 0,88	0,86		ü 0,82			0,84
3	ü 0,48	0,56	ü 0,65	0,59	0,64	0,56		0,59	0,61
4	ü 0,36	0,47	0,48	0,46	0,46	0,50		0,45	0,37
5	0,41	0,37	0,39	0,37	0,33	0,31		0,33	0,36
6	0,31	0,27	0,31	0,31	0,29	0,22	0,28	0,27	0,32
7	0,21	0,21	0,30	0,27	0,18	0,16	ü 0,25	0,22	0,24
8	0,20	0,20	0,28	0,24	0,19	0,16	0,20		
9	0,20	0,11	0,22	0,21	0,10	0,20		0,12	
10	0,18	0,10	0,18	0,19	0,13	ü 0,15		0,12	

Die Größenordnung der Feinstrukturkonstante des $^2\Sigma$-Zustandes, $\Delta\,^2\Sigma$, kann nach einer Formel von Hulthén[1]) leicht berechnet werden. Es ist

$$(^2\Pi_{3/2} - {}^2\Pi_{1/2}) : \Delta\,^2\Sigma = M/\mu,$$

[1]) E. Hulthén, ZS. f. Phys. **45**, 331, 1927.

wo M/μ das Verhältnis zwischen der reduzierten Masse des Moleküls und der des Elektrons ist. In diesem Falle bekommt man $\Delta\,^2\Sigma \sim 2/2000 = 0{,}001$. Anfangs muß die Aufspaltung proportional $K + {}^1/_2$ anwachsen, um dann wieder nach kleineren Werten zurückzukehren. Diese Aufspaltung ist also sicher nicht größer als 0,03 cm^{-1}, und dadurch erklä t es sich, warum sie nicht beobachtet werden konnte.

§ 2. Um die Hill-Van Vleckschе Formel zur Darstellung der Rotationsterme verwenden zu können, müssen wir noch einen Faktor D, proportional der vierten Potenz von $K + {}^1/_2$, und einen ε der ersten hinzufügen. Die B-, D- und ε-Werte wurden nach der rein graphischen Methode bestimmt, die bei der Untersuchung[1]) von AgH zuerst eingeführt wurde. Bei der Bildung der Kombinationsdifferenzen aus den Mitteln der Dublette schleicht sich ein kleiner Fehler vom Betrag

$$\frac{B\,x}{16}\left(\frac{1}{(K+1)(K+2)} - \frac{1}{(K-1)\,K}\right)$$

ein, was einen größeren Wert von ε vortäuschen kann. Die gefundenen Werte der Konstanten sind unten zusammengestellt.

Tabelle 5. Rotationstermkonstanten.

Normalzustand				Erregter Zustand			
v	B	$-D$	ε	v	B	$-D$	ε
0	10,158	0,000 980	0,044	0	10,306	0,001 015	0,026
1	9,853	0,000 984	0,023	1	9,973	0,001 006	0,017
2	9,537	0,000 976		2	9,631	0,001 004	
3	9,213	0,000 973		3	9,286	0,001 028	
4	8,883	0,000 993		4	8,929	0,001 065	

Unsichere Messungen in der Bande (5, 5) ergeben weiter, daß hier $B'' = 8{,}555$, $B' = 8{,}56$ und $D'' = D' = 0{,}001\,14$. Also dürfte hier noch $B' > B''$ sein. Aus der Tabelle berechnet sich

$$B_e'' = 10{,}308 \quad cm^{-1} \qquad \alpha_e'' = 0{,}300\ cm^{-1}$$
$$B_e' = 10{,}470 \qquad \alpha_e' = 0{,}329$$
$$-D_e'' = 0{,}000\,98 \qquad -D_e' = 0{,}001\,02.$$

Bei der Berechnung der Nullagen und Kernschwingungstermdifferenzen der Banden (s. Tabelle 6 und 7) wurde die oben genannte Potenzentwicklung mit der ersten Potenz in x benutzt, wenn die Linie, von der ausgegangen wurde, aufgespalten war. Die nötigen Werte der B, D und ε wurden der obigen Tabelle entnommen.

[1]) E. Bengtsson u. E. Olsson, ZS. f. Phys. **72**, 163, 1931.

Tabelle 6.
Die Nullagen der Banden.

(v', v'')	Nullage
0,0	200 41,32
1,1	61,39
2,2	72,89
3,3	75,32
4,4	69,13
0,1	180 54,86
1,2	1 50,74
2,3	2 40,34
3,4	3 24,32

Tabelle 7.
Kernschwingungstermdifferenzen.

	$v + 1/2$	$\Delta G\,(v + 1/2)$
Normalzustand	1/2	1986,46
	1 1/2	1910,65
	2 1/2	1832.55
	3 1/2	1751,00
Erregter Zustand	1/2	2006,53
	1 1/2	1922,15
	2 1/2	1834,98
	3 1/2	1744,81

Wir können jetzt eine Zusammenstellung der wichtigsten Konstanten geben. Die Kernschwingungskonstanten sind berechnet aus den obigen $\Delta G\,(v + 1/2)$ nach der Formel

$$\Delta G\,(v + 1/2) = \omega_e - 2\,x_e\omega_e\,(v + 1) + 3\,y_e\omega_e\,(v + 1)^2 + \cdots$$

Tabelle 8. Bandenkonstanten.

	B_e cm^{-1}	α_e cm^{-1}	$-D_e$ cm^{-1}	I_e g · cm^2
Normalzustand	10,308	0,300	0,000 98	$2{,}687 \cdot 10^{-40}$
Erregter Zustand . . .	10,470	0,329	0,001 02	2,646

	r_e cm	ω_e cm^{-1}	$2\omega_e x_e$ cm^{-1}	$3\omega_e y_e$ cm^{-1}
Normalzustand	$1{,}340 \cdot 10^{-8}$	2058,5	71,0	— 1,5
Erregter Zustand . . .	1,330	2087,6	79,7	— 1,5

§ 8. Die Berechnung der Dissoziationsarbeit kann jedenfalls nicht sehr genau werden, weil wir die Kernschwingungstermdifferenzen nicht weit genug kennen. Setzen wir den Ausdruck für $dG/dv = 0$, so bekommen wir die Quantenzahl v_0, bei der $G\,(v)$ sein Maximum, d. h. die Dissoziationsgrenze, erreicht.

$$\omega_e - 2\,\omega_e x_e\,(v + 1/2) + 3\,\omega_e y_e\,(v + 1/2)^2 = 0 \text{ gibt } v_0'' = 20,\ v_0' = 19.$$

Die Dissoziationswerte sind also:

$$D'' = G''\,(v_0) - G''\,(0) = 18000 \text{ cm}^{-1}$$
$$D' = G''\,(v_0) - G''\,(0) = 17300 \text{ cm}^{-1}.$$

Nach Coster und Brons[1]) bestimmt man auch v_0 aus der Formel für die B-Werte. Wenn $B = 0$, muß $r = \infty$ sein: das Molekül ist dissoziiert. Die Methode kann kaum zu kleine Werte geben, wohl aber zu hohe. An

[1]) D. Coster u. H. H. Brons, ZS. f. Phys. **70**, 492, 1931.

ihrem Beispiel finden sie Übereinstimmung. Es fragt sich nun, ob im allgemeinen v_0 aus B und v_0 aus dG/dv gleich werden. Eine hinreichende Bedingung ist es offenbar, wenn eine Beziehung von der Form gilt:

$$\left(\frac{dG}{dv}\right)_v = k B_v^m. \tag{1}$$

Dann gehen dG/dv und B gleichzeitig gegen Null, d. h. die Gleichungen $dG/dv = 0$, $B_v = 0$ haben eine gemeinsame Wurzel v_0. Nach R. Rydberg[1]) gilt auch eine ähnliche Beziehung oft mit großer Genauigkeit. Er gibt nämlich an:

$$\Delta G\,(v + {}^1/_2) = k B_{v+1}^m. \tag{2}$$

Wir schließen hieraus, daß v_0 aus dG/dv um eine halbe Einheit niedriger ausfällt als v_0 aus B. Das ist hier ohne Bedeutung, und die Methode, v_0 aus B zu bestimmen, dürfte also eine gewisse Berechtigung haben. Im allgemeinen wird es sich jedoch als nötig erweisen, die Entwicklungen von B und G nach v einen Schritt weiter zu führen als es jetzt gewöhnlich geschieht.

Darum wollen wir hier die Rechnung nur für den Fall durchführen, daß nur eine Näherung gewünscht ist, die der oft gebrauchten Formel $(v_0 + {}^1/_2) = \omega_e/2\omega_e x_e$ entspricht. Aus Gleichung (1) bekommt man durch Logarithmieren und Differenzieren:

$$\frac{d\left(\frac{dG}{dv}\right)}{\frac{dG}{dv}} = m\frac{dB}{B},$$

aber

$$d\left(\frac{dG}{dv}\right) = -2\omega_e x_e\,dv + \cdots, \qquad dB = -\alpha\,dv + \cdots$$

Führen wir das ein und setzen $(v + {}^1/_2) = 0$, so bekommen wir

$$\frac{2\omega_e x_e}{\omega_e} = m\frac{\alpha}{B_e}.$$

Birge hat empirisch direkt auf diese Formel geschlossen $\left(\frac{2x_e B_e}{\alpha} = 1{,}4\right)$. Er findet m im allgemeinen $= 1{,}4$. Rydberg[1]) gibt m [Gleichung (2)] zu 3/2 an. Der Näherung $v_0 + {}^1/_2 = \frac{\omega_e}{2\omega_e x_e}$ entspricht also $v_0 + {}^1/_2 = \frac{B_e}{m\alpha}$. Wenden wir noch die Kratzersche Beziehung zur Bestimmung von ω_e an, so ergibt sich die Möglichkeit, die Dissoziationsarbeit nur aus Rotationstermkonstanten zu berechnen.

[1]) R. Rydberg, ZS. f. Phys. **73**, 376, 1931.

Wenn wir mit BeH einen Kreisprozeß nach Hund durchführen und die atomaren Zustände des Be mit Be (^2S) und Be′ (^3P) identifizieren, bekommen wir

$$-23000 - D'' + \nu_0 + D' = 0.$$

Mit $\nu_0 = 20000$ gibt dies

$$3000 = -D'' + D', \qquad D' > D''.$$

Das kann nicht aus den Daten der Banden abgeleitet werden.

Zur Frage nach der Existenz eines isotopen Atoms Be^8. Watson hat Messungen über schwache Linien gegeben, die er Be^8 zuschreibt. Auf den mäßig exponierten Platten, an denen die jetzt vorgelegten Messungen gemacht wurden, und wo noch einzelne Glieder von (5, 5) sichtbar waren, konnten sie nicht beobachtet werden. Auf einer stark exponierten Platte in der ersten Ordnung, Dispersion = 1,8 Å/mm konnten zwar Linien ziemlich genau an den berechneten Stellen ausgemessen werden, aber mindestens in der Hälfte der wenigen Fälle mußten diese Linien als Interferenzlinien gedeutet werden. Sie gehörten nämlich je zu einer Reihe gleichentfernter und gleichstarker Linien. Eine Messung zeigte, daß die Interferenzen um die Linien im Eisenspektrum gerade denselben Abstand hatten. Eine Behauptung der Existenz von Be^8 findet also hier keine starke Stütze.

Bei der Beendigung dieser Arbeit ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. E. Hulthén für die Anregung zu derselben, für die dabei zur Verfügung gestellte ausgezeichnete Apparatur und für viele wertvolle Ratschläge während derselben herzlichst zu danken.

Stockholm, Physikalisches Institut der Hochschule, November 1931.

Die negativen Stickstoffbanden.

Von **D. Coster** und **H. H. Brons** in Groningen.

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 25. November 1931.)

Es wird über neue Messungen des Bandenspektrums des N_2^+-Moleküls berichtet. Die Banden wurden in einem Hohlkathodenrohr (Spannung 1000 bis 1500 Volt) erregt. Sie sind größtenteils nach Violett abschattiert; die mit höheren Oszillationsquantenzahlen sind jedoch nach Rot abschattiert, während in einem Falle eine Zwischenstufe (symmetrische Bande ohne Kante) beobachtet wurde. Die Σ-Dublettlinien konnten nach der Spineinstellung des Leuchtelektrons klassifiziert werden. Eine neue Nullinienformel wird aufgestellt. Es werden weiter die Störungen in den Anfangszuständen $v = 1$ und 3 untersucht. Sie sind vom selben Typus wie die von Ittman untersuchten Störungen in den CN-Banden (Störung eines $^2\Sigma$-Terms durch einen $^2\Pi$-Term).

Über die negativen Stickstoffbanden, die bekanntlich dem N_2^+-Molekül zugeschrieben werden müssen, sind schon mehrere Arbeiten veröffentlicht worden[1]).

Eine große experimentelle Schwierigkeit bei der Erzeugung dieser Banden besteht darin, daß die stärksten Banden des normalen Stickstoffmoleküls (sogenannte zweite positive Gruppe) etwa im selben Spektralgebiet liegen. Bei Benutzung eines wassergekühlten Hohlkathodenrohres, das mit hoher Spannung (etwa 1000 bis 1500 Volt) betrieben wurde, sind die N_2^+-Banden aber weitaus die stärksten. Dies hat uns veranlaßt, mit einem solchen Rohr noch einmal eine Durchmusterung dieser Banden vorzunehmen, zumal da einige Fragen, vor allem über die in diesen Banden auftretenden Störungen, noch nicht geklärt waren.

Die Banden wurden meistens in der zweiten Ordnung des großen Konkavgitters des Instituts in einer Paschenaufstellung aufgenommen. Da die zweite Ordnung schon etwa zehnmal schwächer als die erste Ordnung ist und die Banden $\Delta v = 2$, in denen die Störung am leichtesten nachzuweisen ist, ziemlich schwach sind, war eine sehr große Expositionszeit (bis 75 Stunden) erforderlich. Es war deshalb nötig, die Temperatur des Gitters sehr konstant zu halten. Glücklicherweise ist die Aufstellung im Kellergeschoß des Instituts dafür sehr günstig. Der Gitterraum wird

---

[1]) M. Fassbender, ZS. f. Phys. **30**, 73, 1924; T. R. Merton u. J. G. Pilley, Phil. Mag. **50**, 195, 1925; G. Herzberg, ZS. f. Phys. **49**, 761, 1928; Ann. d. Phys. **86**, 189, 1928; L. S. Ornstein u. W. R. van Wijk, ZS. f. Phys. **49**, 315, 1928; D. Coster u. H. H. Brons, ebenda **70**, 492, 1931.

elektrisch geheizt, und mit Hilfe einer automatischen Regulierung gelingt es leicht, auch bei verhältnismäßig großen äußeren Temperaturschwankungen die Temperatur des Gitterraumes auf etwa 0,1° konstant zu halten. Das in einer Ecke dieses Raumes aufgestellte Gitter befindet sich in einem gut von der Wand isolierten Kasten, der an der Vorderseite eine Öffnung für den Zutritt der Strahlung hat. Die Temperatur des Raumes sowie die des Gitters selbst kann während der Aufnahme kontrolliert werden. Es stellte sich heraus, daß, wenn der Raum auf etwa 0,1° konstant bleibt, das Gitter keine größeren Temperaturschwankungen als etwa 0,01° erfährt, was selbst für Aufnahmen in der vierten Ordnung weitaus genügt.

Wir geben in Tabelle 1 die Wellenlängen und Frequenzen der verschiedenen Banden. Die Bande $0 \to 0$ ist in vierter Ordnung, die Banden $10 \to 9$, $8 \to 6$, $10 \to 8$ sind in erster Ordnung, die übrigen in zweiter Ordnung aufgenommen. Die Banden $0 \to 2$, $1 \to 3$, $0 \to 1$, $1 \to 2$, $2 \to 3$ und $0 \to 0$ sind schon von Fassbender veröffentlicht worden. Wir geben diese hier noch einmal, da wir sie in der Regel bis zu höheren Rotationen verfolgen und die Niveaus auch bezüglich der Spineinstellung des Leuchtelektrons klassifizieren konnten. Besonders bei den gestörten Banden $1 \to 2$ und $1 \to 3$ weicht unsere Identifizierung bisweilen etwas von derjenigen von Fassbender ab. Die Banden $10 \to 9$ und $10 \to 8$ wurden schon früher von uns gegeben und sind vollständigkeitshalber hier wieder aufgenommen.

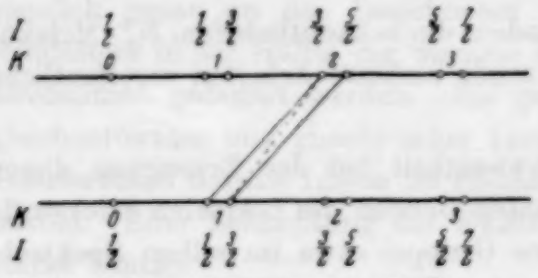


Fig. 1. Niveauschema der $^2\Sigma - {}^2\Sigma$-Übergänge. In der Figur steht I statt J.

Die Banden, um die es sich hier handelt, sind $^2\Sigma - {}^2\Sigma$-Übergänge, die Rotationsquantenzahl wurde wie üblich mit K bezeichnet, das Totalimpulsmoment $J = K \pm {}^1/_2$. Die möglichen Übergänge gehorchen den Regeln $\Delta K = \pm 1$, $\Delta J = \pm 1{,}0$. Dies liefert für einen bestimmten K-Übergang ($\Delta K = +1$, P-Linie; $\Delta K = -1$, R-Linie) Tripletts (siehe Fig. 1), von denen die Linie $\Delta J = 0$ mit zunehmendem J sehr schnell an Intensität abnimmt. Da das Multiplett im allgemeinen erst bei K-Werten größer als 10 aufzulösen ist, sind nur Dubletts, bei denen K und J sich um denselben Betrag ändern, zu beobachten.

Wo möglich, haben wir versucht zu bestimmen, welche der Dublettkomponenten zu $J = K + {}^1/_2$, welche zu $J = K - {}^1/_2$ gehört. Dies geschieht, indem man durch Ausphotometrierung der Platte feststellt,

Tdbelle 1.

P-Zweig				Bemerkungen	*R*-Zweig				Bemerkungen
J	*K*	λ	ν		*J*	*K*	λ	ν	
				$0 \rightarrow 0$. 3914.					
	1	3910,926	25562,18			0	3909,702	25570,18	
	2	11,467	58,64			1	09,021	74,64	
	3	11,966	55,38			2	08,296	79,38	
	4	12,411	52,48			3	07,524	84,43	
	5	12,814	49,85			4	06,704	89,80	
	6	13,168	47,53			5	05,836	95,49	
	7	13,478	45,51			6	04,925	25601,46	
	8	13,749	43,74	*[1])		7	03,969	07,73	
	9	13,957	42,38	*		8	02,969	14,29	*
	10	14,124	41,29	*		9	01,920	21,18	
	11	14,246	40,50	*	$9\frac{1}{2}$	10	00,837	28,29	
	12	14,336	39,91		$10\frac{1}{2}$	10	00,811	28,46	
	13	14,336	39,91	Kante	$10\frac{1}{2}$	11	3899,709	35,70	*
	14	14,336	39,91		$11\frac{1}{2}$	11	99,678	35,90	
	15	14,246	40,50	*	$11\frac{1}{2}$	12	98,516	43,55	
$15\frac{1}{2}$	16	14,164	41,03		$12\frac{1}{2}$	12	98,482	43,77	
$16\frac{1}{2}$	16	14,124	41,29	*	$12\frac{1}{2}$	13	97,285	51,65	
$16\frac{1}{2}$	17	14,009	42,04		$13\frac{1}{2}$	13	97,253	51,86	
$17\frac{1}{2}$	17	13,957	42,38		$13\frac{1}{2}$	14	96,014	60,02	
$17\frac{1}{2}$	18	13,800	43,41		$14\frac{1}{2}$	14	95,975	60,27	
$18\frac{1}{2}$	18	13,749	43,74	*	$14\frac{1}{2}$	15	94,696	68,70	
$18\frac{1}{2}$	19	13,553	45,02		$15\frac{1}{2}$	15	94,656	68,96	
$19\frac{1}{2}$	19	13,506	45,33		$15\frac{1}{2}$	16	93,334	77,16	
$19\frac{1}{2}$	20	13,302	46,66		$16\frac{1}{2}$	16	93,292	77,96	
$20\frac{1}{2}$	20	13,210	47,26		$16\frac{1}{2}$	17	91,924	86,98	
$20\frac{1}{2}$	21	12,912	49,20	*d*[1])	$17\frac{1}{2}$	17	91,880	87,27	
$21\frac{1}{2}$	21	12,860	49,54		$17\frac{1}{2}$	18	90,474	96,55	
$21\frac{1}{2}$	22	12,515	51,80		$18\frac{1}{2}$	18	90,431	96,84	
$22\frac{1}{2}$	22	12,465	52,12		$18\frac{1}{2}$	19	88,976	25706,45	
$22\frac{1}{2}$	23	12,078	54,65		$19\frac{1}{2}$	19	88,931	06,75	
$23\frac{1}{2}$	23	12,029	54,97		$19\frac{1}{2}$	20	87,441	16,60	
$23\frac{1}{2}$	24	11,588	57,85		$20\frac{1}{2}$	20	87,388	16,95	
$24\frac{1}{2}$	24	11,539	58,17		$20\frac{1}{2}$	21	85,854	27,11	
$24\frac{1}{2}$	25	11,057	61,32		$21\frac{1}{2}$	21	85,799	27,47	
$25\frac{1}{2}$	25	11,005	61,66		$21\frac{1}{2}$	22	84,216	37,95	
$25\frac{1}{2}$	26	10,477	65,11		$22\frac{1}{2}$	22	84,170	38,26	
$26\frac{1}{2}$	26	10,426	65,45		$22\frac{1}{2}$	23	82,552	48,98	*d*
$26\frac{1}{2}$	27	09,854	69,19		$23\frac{1}{2}$	23	82,496	49,35	
$27\frac{1}{2}$	27	09,800	69,54		$23\frac{1}{2}$	24	80,831	60,40	
$27\frac{1}{2}$	28	09,181	73,59		$24\frac{1}{2}$	24	80,778	60,75	
$28\frac{1}{2}$	28	09,125	73,96		$24\frac{1}{2}$	25	79,078	72,04	
$28\frac{1}{2}$	29	08,461	78,30		$25\frac{1}{2}$	25	79,022	72,42	
$29\frac{1}{2}$	29	08,409	78,64		$25\frac{1}{2}$	26	77,270	84,06	
$29\frac{1}{2}$	30	07,702	83,27		$26\frac{1}{2}$	26	77,218	84,41	
$30\frac{1}{2}$	30	07,637	83,69		$26\frac{1}{2}$	27	75,434	96,28	
$30\frac{1}{2}$	31	06,835	88,95	*d*	$27\frac{1}{2}$	27	75,373	96,68	
$31\frac{1}{2}$	31	06,774	89,34		$27\frac{1}{2}$	28	73,539	25808,90	
$31\frac{1}{2}$	32	06,038	94,17		$28\frac{1}{2}$	28	73,488	09,24	

[1]) * bedeutet, daß die Linie mit einer anderen zusammenfällt, *d* bedeutet diffus.

P-Zweig				Bemerkungen	R-Zweig				Bemerkungen
J	K	λ	ν		J	K	λ	ν	
32½	32	3905,973	25594,59		28½	29	3871,621	25821,68	
	33	05,050	25600,64	*d*	29½	29	71,556	22,12	
33½	34	04,194	06,25		29½	30	69,647	34,85	
34½	34	04,134	06,65		30½	30	69,591	35,23	
				0 → 1. 4278.					
	1	4274,605	23387,42	*		0	4273,146	23395,40	
	2	75,232	83,98			1	72,326	99,89	
	3	75,810	80,82			2	71,451	23404,68	
	4	76,310	78,09			3	70,499	09,90	
	5	76,763	75,61	*		4	69,492	15,42	
	6	77,143	73,54	*		5	68,426	21,27	
	7	77,502	71,58	*		6	67,297	27,47	
	8	77,735	70,30	*		7	66,105	34,01	
	9	77,930	69,13	*		8	64,849	40,91	
	10	78,097	68,33	*		9	63,540	48,11	
	11	78,097	68,33	* Kante		10	62,166	55,67	
	12	78,097	68,33	*		11	60,723	63,61	
	13	78,097	68,33	*		12	59,229	71,84	
	14	77,930	69,13	*		13	57,676	80,40	
	15	77,735	70,30	*		14	56,059	89,33	
	16	77,502	71,58	*	14½	15	54,407	98,45	
16½	17	77,216	73,14		15½	15	54,358	98,72	*
17½	17	77,143	73,54	*	15½	16	52,673	23508,03	
17½	18	76,846	75,16		16½	16	52,614	08,35	
18½	18	76,763	75,61	*	16½	17	50,872	17,98	*
	19	76,397	77,62		17½	17	50,816	18,30	
19½	20	75,931	80,16		17½	18	49,011	28,29	
20½	20	75,881	80,44		18½	18	48,955	28,60	
20½	21	75,367	83,25		18½	19	47,101	38,87	
21½	21	75,327	83,47		19½	19	47,047	39,17	
21½	22	74,755	86,59		19½	20	45,127	49,81	
22½	22	74,697	86,91		20½	20	45,069	50,13	
22½	23	74,062	90,39		20½	21	43,088	61,13	
23½	23	74,008	90,68		21½	21	43,029	61,46	
23½	24	73,322	94,44		21½	22	41,001	72,72	
24½	24	73,265	94,75		22½	22	40,933	73,10	
24½	25	72,511	98,88		22½	23	38,848	84,70	*
25½	25	72,444	99,26		23½	23	38,775	85,10	Kante 4237
25½	26	71,642	23403,64	*	23½	24	36,641	96,98	*
26½	26	71,570	03,99	*	24½	24	36,534	97,58	*
26½	27	70,705	08,77		24½	25	34,372	23609,63	
27½	27	70,640	09,13		25½	25	34,308	09,98	
27½	28	69,711	14,22			26	32,011	22,80	*d* *
28½	28	69,640	14,61		26½	27	29,667	35,99	
28½	29	68,657	20,00		27½	27	29,596	36,29	
29½	29	68,591	20,37		27½	28	27,221	49,52	
29½	30	67,536	26,15		28½	28	27,165	49,88	
30½	30	67,474	26,50						
				1 → 2. 4237.					
	1	4233,102	23616,71			0	4231,638	23624,88	*d*
	2	33,689	13,43	*d*		1	30,866	29,19	*d*
	3	34,212	10,52			2	29,998	34,04	*d*

P-Zweig				Bemerkungen	*R*-Zweig				Bemerkungen
J	*K*	λ	ν		*J*	*K*	λ	ν	
	4	4234,697	23607,82			3	4229,077	23639,20	*d*
	5	35,169	05,18			4	28,108	44,60	*d*
	6	35,541	03,11	*d* •		5	27,075	50,38	
	7	35,850	01,39			6	25,996	56,42	
	8	36,110	23599,92			7	24,855	62,81	
	9	36,316	98,79	*d*		8	23,654	69,54	*d*
	10	36,449	98,05		$8\frac{1}{2}$	9	22,365	76,76	
$10\frac{1}{2}$	11	36,492	97,81	•	$9\frac{1}{2}$	9	22,444	76,32	
$11\frac{1}{2}$	11	36,533	97,58	•	$9\frac{1}{2}$	10	21,037	84,21	
$11\frac{1}{2}$	12	36,533	97,58	•	$10\frac{1}{2}$	10	21,183	83,39	
$12\frac{1}{2}$	12	36,642	96,73		$10\frac{1}{2}$	11	19,655	91,97	
$12\frac{1}{2}$	13	36,492	97,81	•	$11\frac{1}{2}$	11	19,345	90,34	
$13\frac{1}{2}$	13	36,776	96,23		$11\frac{1}{2}$	12	18,212	23700,07	
$13\frac{1}{2}$	14	36,384	98,43		$12\frac{1}{2}$	12	18,946	23695,95	
$14\frac{1}{2}$	14	37,124	94,29		$12\frac{1}{2}$	13	16,709	23708,52	
$14\frac{1}{2}$	15	36,212	99,36	*d*	$13\frac{1}{2}$	13	16,020	12,40	
$15\frac{1}{2}$	15	35,541	23603,11	*d* •	$13\frac{1}{2}$	14	15,153	17,27	
$15\frac{1}{2}$	16	35,992	00,60		$14\frac{1}{2}$	14	14,755	19,51	
$16\frac{1}{2}$	16	35,594	02,82		$14\frac{1}{2}$	15	13,536	26,37	
$16\frac{1}{2}$	17	35,699	02,23		$15\frac{1}{2}$	15	13,244	28,02	
$17\frac{1}{2}$	17	35,400	03,90		$15\frac{1}{2}$	16	11,860	35,82	
$17\frac{1}{2}$	18	35,354	04,15		$16\frac{1}{2}$	16	11,621	37,16	
$18\frac{1}{2}$	18	35,116	05,48		$16\frac{1}{2}$	17	10,129	45,57	
$18\frac{1}{2}$	19	34,939	06,47		$17\frac{1}{2}$	17	09,923	46,74	
$19\frac{1}{2}$	19	34,745	07,55		$17\frac{1}{2}$	18	08,343	55,65	
$19\frac{1}{2}$	20	34,476	09,05		$18\frac{1}{2}$	18	08,158	56,70	
$20\frac{1}{2}$	20	34,308	09,98	•	$18\frac{1}{2}$	19	06,496	66,08	
$20\frac{1}{2}$	21	33,943	12,02		$19\frac{1}{2}$	19	06,320	67,08	
$21\frac{1}{2}$	21	33,768	13,00		$19\frac{1}{2}$	20	04,600	76,80	
$21\frac{1}{2}$	22	33,357	15,29		$20\frac{1}{2}$	20	04,430	77,76	
$22\frac{1}{2}$	22	33,192	16,21		$20\frac{1}{2}$	21	02,641	87,88	
$22\frac{1}{2}$	23	32,708	18,91		$21\frac{1}{2}$	21	02,479	88,80	
$23\frac{1}{2}$	23	32,549	19,80		$21\frac{1}{2}$	22	00,615	99,36	
$23\frac{1}{2}$	24	32,011	22,80	*d* •	$22\frac{1}{2}$	22	00,473	23800,16	*d*
$24\frac{1}{2}$	24	31,855	23,67		$22\frac{1}{2}$	23	4198,587	10,85	*d* •
$24\frac{1}{2}$	25	31,240	27,10		$23\frac{1}{2}$	23	98,408	11,87	
$25\frac{1}{2}$	25	31,091	27,93		$23\frac{1}{2}$	24	96,449	23,03	*d* •
$25\frac{1}{2}$	26	30,412	31,73		$24\frac{1}{2}$	24	96,285	23,91	
$26\frac{1}{2}$	26	30,268	32,53		$24\frac{1}{2}$	25	94,248	35,48	
$26\frac{1}{2}$	27	29,529	36,66		$25\frac{1}{2}$	25	94,107	36,38	
$27\frac{1}{2}$	27	29,382	37,48		$25\frac{1}{2}$	26	92,017	48,17	•
$27\frac{1}{2}$	28	28,580	41,97		$26\frac{1}{2}$	26	91,878	48,96	
$28\frac{1}{2}$	28	28,437	42,66		$26\frac{1}{2}$	27	89,719	61,25	
$28\frac{1}{2}$	29	27,576	47,58		$27\frac{1}{2}$	27	89,583	62,02	
$29\frac{1}{2}$	29	27,428	48,41		$27\frac{1}{2}$	28	87,378	74,59	
$29\frac{1}{2}$	30	26,511	53,54		$28\frac{1}{2}$	28	87,250	75,32	
$30\frac{1}{2}$	30	26,380	54,27		$28\frac{1}{2}$	29	84,952	88,43	
$30\frac{1}{2}$	31	25,391	59,81		$29\frac{1}{2}$	29	84,852	89,00	•
$31\frac{1}{2}$	31	25,260	60,55		$29\frac{1}{2}$	30	82,519	23902,32	
$31\frac{1}{2}$	32	24,207	66,44		$30\frac{1}{2}$	30	82,385	03,09	•
$32\frac{1}{2}$	32	24,082	67,14		$30\frac{1}{2}$	31	80,083	16,25	*d* •
$32\frac{1}{2}$	33	22,969	73,38		$31\frac{1}{2}$	31	79,884	17,39	•
$33\frac{1}{2}$	33	22,850	74,04		$31\frac{1}{2}$	32	77,449	31,33	

P-Zweig				Bemerkungen	*R*-Zweig				Bemerkungen
J	*K*	λ	ν		*J*	*K*	λ	ν	
33½	34	4221,668	23680,67		32½	32	4177,325	23932,04	
34½	34	21,541	81,39		32½	33	74,838	46,30	
					33½	33	74,716	47,00	
				2 → 3. 4199.					
1		4195,869	23826,27	*d*		0	4194,477	23834,18	
2		96,449	23,03	*d*		1	93,726	38,45	*d*
3		96,998	19,87			2	92,889	43,21	
4		97,495	17,04	*		3	92,017	48,17	*
5		97,909	14,70	*		4	91,063	53,60	
6		98,254	12,74	*		5	90,068	59,26	
7		98,587	10,85	*d* *		6	89,010	65,29	
8		98,853	09,34	*		7	87,913	71,52	
9		99,043	08,26	*		8	86,743	78,21	*d*
10		99,197	07,39	*		9	85,519	85,19	*d*
11		99,307	06,77	} Kante		10	84,241	92,49	*d*
12		99,307	06,77			11	82,909	23900,09	
13		99,307	06,77			12	81,528	07,99	*d*
14		99,197	07,39	*		13	80,083	16,25	*d* *
15		99,101	07,94	*	13½	14	78,616	24,65	
16		98,853	09,34	*	14½	14	78,571	24,91	
17		98,587	10,85	*	14½	15	77,063	33,54	
18		98,254	12,74	*	15½	15	77,018	33,80	
19		97,909	14,70	*	15½	16	75,458	42,74	
20		97,495	17,05	*	16½	16	75,407	43,04	
					16½	17	73,803	52,24	
					17½	17	73,747	52,56	
					17½	18	72,091	62,07	
					18½	18	72,043	62,29	
						19	70,292	72,40	*d*
						20	68,471	82,88	*d*
				0 → 2. 4709.					
1		4705,613	21245,29	*d*		0	4703,840	21253,30	
2		06,361	41,91			1	02,830	57,86	*d*
3		07,033	38,78			2	01,774	62,64	
4		07,615	36,25			3	00,596	67,97	
5		08,110	34,02			4	4799,348	73,61	
6		08,534	32,11			5	98,010	79,67	
7		09,096	29,58	*d* *		6	96,595	86,08	
8		09,096	29,58	*d* *		7	95,093	92,89	
9		09,242	28,92			8	93,500	21300,12	
10		09,339	28,48	} Kante *		9	91,834	07,68	
11		09,339	28,48			10	90,084	15,88	
12		09,096	29,58	*d* *		11	88,261	23,92	
13		09,096	29,58	*d* *		12	86,347	32,63	
14		08,818	30,83	*d*		13	84,351	41,73	
15		08,421	32,62			14	82,278	51,16	
16		08,009	34,48		14½	15	80,140	60,92	
17		07,482	36,86	*d*	15½	15	80,091	61,14	
18		06,883	39,56		15½	16	77,910	71,10	
19		06,198	42,65	*d*	16½	16	77,861	71,33	
20		05,429	46,12		16½	17	75,608	81,63	

P-Zweig				Bemerkungen	*R*-Zweig				Bemerkungen
J	*K*	λ	ν		*J*	*K*	λ	ν	
	21	4704,554	21250,07		17½	17	4775,549	21381,90	
	22	03,678	54,03		17½	18	73,207	92,61	
	23	02,625	58,79	*d*	18½	18	73,144	92,90	
	24	01,503	63,86	*d*	18½	19	70,725	21403,98	
	25	00,285	69,37		19½	19	70,673	04,22	
25½	26	4699,060	74,92		19½	20	68,178	15,66	
26½	26	98,999	75,19		20½	20	68,124	15,91	
					20½	21	65,539	27,77	
					21½	21	65,485	28,02	
					21½	22	62,836	40,19	
					22½	22	62,762	40,53	
						23	60,007	53,21	*d*
					23½	24	57,177	66,24	
					24½	24	57,103	66,58	
					24½	25	54,227	79,85	
					25½	25	54,158	80,27	

1 → 3. 4651.

	1	4648,275	21507,35			0	4646,493	21515,60	* *d*
	2	48,953	04,22	*d* *		1	45,544	20,00	*
	3	49,573	01,35	*d* *		2	44,484	24,91	
	4	50,148	21498,69	*d* *		3	43,380	30,03	*d*
	5	50,627	96,48	*		4	42,181	35,69	
	6	51,048	94,53	*		5	40,907	41,50	
	7	51,369	93,05	*		6	39,549	47,79	
	8	51,619	91,89	*		7	38,120	54,44	
	9	51,780	91,14	*		8	36,603	61,50	
	10	51,863	90,77	*	8½	9	34,979	69,05	
10½	11	51,863	90,77	*	9½	9	35,072	68,62	
11½	11	51,954	90,35	*	9½	10	33,297	76,88	
11½	12	51,780	91,14	*	10½	10	33,470	76,08	
12½	12	51,954	90,35	* Kante	10½	11	31,537	85,08	
12½	13	51,619	91,89	*	11½	11	31,882	83,47	
13½	13	51,954	90,35	*	11½	12	29,697	93,65	
13½	14	51,369	93,05	*	12½	12	30,561	89,63	
14½	14	52,247	88,99	*	12½	13	27,787	21602,57	
14½	15	51,048	94,53	*	13½	13	26,966	06,40	
15½	15	50,207	98,42		13½	14	25,791	11,89	
15½	16	50,627	96,48	*	14½	14	25,315	14,12	
16½	16	50,148	98,69	*d* *	14½	15	23,713	21,60	
16½	17	50,148	98,69	*d* *	15½	15	23,365	23,23	
17½	17	49,790	21500,38		15½	16	21,565	31,65	
17½	18	49,573	01,35	*d* *	16½	16	21,282	32,98	
18½	18	49,284	02,69		16½	17	19,342	42,06	
18½	19	48,953	04,22	*d* *	17½	17	19,090	43,24	
19½	19	48,670	05,60		17½	18	17,043	52,84	
19½	20	48,190	07,75		18½	18	16,813	53,92	
20½	20	47,970	08,77		18½	19	14,661	64,01	
20½	21	47,393	11,44		19½	19	14,460	64,96	
21½	21	47,174	12,50		19½	20	12,215	75,50	
21½	22	46,493	15,60	*d* *	20½	20	12,015	76,44	
22½	22	46,299	16,50		20½	21	09,676	87,44	
22½	23	45,609	19,70		21½	21	09,578	88,28	

P-Zweig				Bemerkungen	R-Zweig				Bemerkungen
J	K	λ	ν		J	K	λ	ν	
23½	23	4645,544	21520,00	d •	21½	22	4607,081	21699,66	
					22½	22	06,903	21700,50	
					22½	23	04,395	12,32	
					23½	23	04,223	13,13	
					23½	24	01,653	25,26	
					24½	24	01,489	26,03	
				2 → 4. 4600.					
	1	4596,422	21749,98			0	4594,780	21757,75	
	2	97,129	46,64			1	93,855	62,13	
	3	97,758	43,66			2	92,843	66,93	
	4	98,305	41,07			3	91,761	72,06	
	5	98,781	38,82			4	90,599	77,56	
	6	99,171	36,98			5	89,364	83,43	
	7	99,550	35,19	d •		6	88,057	89,63	
	8	99,750	34,25	d •		7	86,657	96,28	
	9	4600,029	32,92			8	85,199	21803,21	
	10	00,029	32,92	Kante		9	83,655	10,56	
	11	00,029	32,92			10	82,050	18,20	
	12	00,029	32,92			11	80,365	26,23	
	13	4599,750	34,25	d •		12	78,601	34,63	
	14	99,550	35,19	d •	12½	13	76,795	43,25	
	15	99,290	36,42	d	13½	13	76,748	43,48	
15½	16	98,938	38,08		13½	14	74,887	52,36	
16½	16	98,888	38,32		14½	14	74,830	52,63	
16½	17	98,477	40,26		14½	15	72,913	61,79	
17½	17	98,424	40,51		15½	15	72,845	62,12	
17½	18	97,954	42,73		15½	16	70,854	71,64	
18½	18	97,904	42,97		16½	16	70,789	71,95	
18½	19	97,348	45,60		16½	17	68,714	81,88	
19½	19	97,291	45,87		17½	17	68,669	82,10	
19½	20	96,678	48,77		17½	18	66,535	92,33	
20½	20	96,629	49,00		18½	18	66,470	92,64	
						19	64,224	21903,41	d
					19½	20	61,902	14,56	
					20½	20	61,854	14,79	
				3 → 5. 4554.					
½	1								
1½	1				½	0			
1½	2				½	1			
2½	2				1½	1			
2½	3				1½	2	4547,664	21983,30	
3½	3				2½	2			
3½	4	4552,966	21957,74	•	2½	3	46,651	88,07	
4½	4				3½	3	46,383	89,36	
4½	5	53,467	55,15		3½	4	45,592	93,19	
5½	5	53,233	56,28		4½	4	45,353	94,35	
5½	6	53,936	52,89	•	4½	5	44,491	98,52	
6½	6	53,672	54,16		5½	5	44,206	99,90	
6½	7	54,373	50,79	d Kante	5½	6	43,397	22003,81	
7½	7	54,056	52,31	•	6½	6	42,614	07,61	
7½	8	54,728	49,07		6½	7	42,332	08,97	

P-Zweig				Bemerkungen	*R*-Zweig				Bemerkungen
J	*K*	λ	ν		*J*	*K*	λ	ν	
8½	8	4553,936	21952,89	*	7½	7	4541,429	22013,32	*
8½	9	55,179	46,90		7½	8	41,429	13,32	*
9½	9	54,261	51,33	*	8½	8	40,042	20,07	
9½	10	55,790	43,96		8½	9	36,898	35,33	
10½	10	54,373	50,79	*d* Kante	9½	9	38,569	27,21	
10½	11	52,738	58,67		9½	10	35,877	40,29	
11½	11	54,373	50,79	*d* Kante	10½	10	37,028	34,70	
11½	12	53,233	56,28	*	10½	11	34,562	46,68	
12½	12	54,373	50,79	*d* Kante	11½	11	35,411	42,56	
12½	13	53,403	55,46	*	11½	12	33,051	54,03	
13½	13	54,261	51,33	*	12½	12	33,711	50,82	
13½	14	53,403	55,46	*	12½	13	31,397	62,08	
14½	14	54,056	52,31	*	13½	13	31,963	59,33	
14½	15	53,233	56,28	*	13½	14	29,655	70,57	
15½	15	53,797	53,56		14½	14	30,142	68,20	
15½	16	52,966	57,74	*	14½	15	27,810	79,56	
16½	16	53,467	55,15		15½	15	28,246	77,43	
16½	17	52,585	59,41	*	15½	16	25,887	88,94	
17½	17	53,052	57,15		16½	16	26,279	87,03	
17½	18	52,184	61,34		16½	17	23,889	98,70	
18½	18	52,585	59,41	*	17½	17	24,250	96,93	
18½	19	51,684	63,75		17½	18	21,823	22108,79	
19½	19	52,023	62,12	*	18½	18	22,149	07,20	
19½	20	51,077	66,68		18½	19	19,676	19,30	
20½	20	51,403	65,11		19½	19	19,976	17,83	
20½	21	50,394	69,98		19½	20	17,455	30,17	
21½	21	50,697	68,52		20½	20	17,745	28,75	
21½	22	49,647	73,58	*d*					
22½	22	49,936	72,19						

P-Zweig			Bemerkungen	*R*-Zweig			Bemerkungen
K	λ	ν		*K*	λ	ν	
			4 → 6. 4516.				
1	4512,396	22154,98		0	4510,888	22162,39	*d*
2	13,095	51,55	*d*	1	10,048	66,51	
3	13,661	48,77		2	09,130	71,03	
4	14,266	45,80		3	08,130	75,95	*d*
5	14,703	43,66		4	07,043	81,29	
6	15,126	41,59	*d* *	5	05,906	86,89	
7	15,429	40,10	*d* *	6	04,701	92,83	
8	15,717	38,69	*	7	03,430	99,09	
9	15,901	37,79	*	8	02,096	22205,67	
10	16,049	37,06	*	9	00,696	12,58	
11	16,106	36,78	Kante	10	4499,232	19,80	
12	16,106	36,78		11	97,698	27,38	
13	16,049	37,06	*	12	96,110	35,23	
14	15,901	37,79	*	13	94,447	43,46	
15	15,717	38,69	*	14	92,720	52,01	
16	15,429	40,10	*	15	90,939	60,83	
17	15,126	41,59	*	16	89,084	70,03	
18	14,664	43,85		17	87,173	79,52	*d*

P-Zweig			Bemerkungen	R-Zweig			Bemerkungen
K	λ	ν		K	λ	ν	
19	4514,200	22146,13		18	4485,180	22289,37	
20	13,661	48,77	•	19	83,164	99,44	
21	13,095	51,55	d •				
			10 → 9. 3620.				
1	3621,151	27607,69		0	3620,261	27614,47	
2	21,544	04,69		1	19,770	18,22	
3	22,024	01,03		2	19,314	21,70	
4	22,526	27597,21		3	18,899	24,87	
5	23,013	93,50		4	18,465	28,18	
6	23,527	89,58		5	18,089	31,05	
7	24,048	85,62		6	17,705	33,98	
8	24,571	81,64		7	17,319	36,93	
9	25,118	77,47		8	16,959	39,68	
10	25,658	73,37		9	16,610	42,35	
11	26,222	69,08		10	16,265	44,99	
12	26,789	64,77		11	15,936	47,50	
13	27,375	60,32		12	15,605	50,03	
14	27,964	55,84		13	15,301	52,36	
15	28,573	51,22		14	15,003	54,64	
16	29,188	46,55		15	14,733	56,70	
17	29,820	41,75		16	14,455	58,83	
18	30,458	36,91		17	14,207	60,73	
19	31,117	31,92		18	13,961	62,61	
20	31,790	26,81		19	13,743	64,28	
21	32,477	21,61		20	13,525	65,95	
22	33,169	16,36		21	13,324	67,49	
23	33,891	10,90		22	13,140	68,89	
24	34,625	05,34		23			
25	35,360	27499,78		24	12,859	71,05	
26	36,141	93,87		25	12,43	74,3	Kante
27	36,939	87,84					
28	37,710	82,02					
29	38,552	75,66					
30	39,390	69,33					
			8 → 6. 3320.				
1	3320,550	30106,86	d	0	3319,643	30115,08	d Cu-Linie
2	20,831	04,31		1	19,177	19,31	
3	21,197	00,99		2	18,808	22,66	
4	21,564	30097,68		3	18,379	26,56	
5	21,968	94,01		4	17,973	30,24	
6	22,339	90,65		5	17,577	33,84	
7	22,718	87,22	d	6	17,156	37,66	
8	23,134	83,45		7	16,745	41,40	
9	23,510	80,05		8	16,330	45,17	
10	23,893	76,58		9	15,900	49,08	
11	24,257	73,29		10	15,488	52,83	
12	24,650	69,73		11	15,084	56,50	
13	25,045	66,16	d	12	14,665	60,31	•
14	25,402	62,93		13	14,255	64,04	
15	25,780	59,52		14	13,825	67,96	

P-Zweig			Bemerkungen	*R*-Zweig			Bemerkungen
K	λ	ν		*K*	λ	ν	
16	3326,152	30056,15		15	3313,411	30171,73	
17	26,540	52,65		16	12,958	75,85	
18	26,897	49,42	*d*	17	12,518	79,86	*d*
19	27,287	45,90		18	12,142	83,29	
20	27,658	42,56		19	11,745	86,90	
21	28,003	39,44	*d*	20	11,328	90,70	
22	28,417	35,70		21	10,928	94,35	
				22	10,538	97,91	
				23	10,134	30201,59	
				24	09,717	05,40	
				25	09,279	09,40	*d*
				26	08,841	13,40	
				27	08,337	18,00	
			$10 \rightarrow 8$.	3386.			
1	3387,129	29515,09		0	3386,261	29522,65	
2	87,515	11,72	*d*	1	85,933	25,50	
3	87,986	07,62		2	85,573	28,64	
4	88,398	04,02		3	85,297	31,05	
5	88,849	00,11		4	84,873	34,76	
6	89,330	29495,92		5	84,558	37,51	
7	89,847	91,42		6	84,237	40,31	
8	90,309	87,40		7	83,925	43,03	
9	90,840	82,78		8	83,674	45,22	*
10	91,359	78,27		9	83,408	47,54	
11	91,924	73,36	*d*	10	83,143	49,86	
12	92,479	68,54		11	82,876	52,19	
13	93,025	63,80		12	82,714	53,61	
14	93,630	58,54		13	82,483	55,63	
15	94,228	53,36		14	82,274	57,45	
16	94,830	48,13		15	81,947	60,31	
				16	81,34	65,6	Kante

welche der beiden Dublettkomponenten die intensivste ist. Da die Übergangswahrscheinlichkeiten für beide Komponenten dieselben sind, verhalten die Intensitäten sich wie die statistischen Gewichte $2J + 1$ des Anfangszustandes. Fig. 2 gibt ein typisches Beispiel der erhaltenen Photometerkurven. Man sieht, daß die linke Komponente (größere Wellenlänge) in allen Fällen die schwächste ist; dies ist auch weiter in der Bande der Fall. Man kann also mit großer Zuverlässigkeit schließen, daß die linke Komponente zu $J = K - {}^1/_2$ gehört. Wo die Dubletts zu spalten waren, sind auch die Quantenzahlen J in die Tabellen eingetragen.

Was die Genauigkeit der hier gegebenen Daten betrifft, gelingt es leicht, die Linien, die ganz frei liegen und nicht über- oder unterexponiert sind, mit einer Genauigkeit von 0,001 bis 0,002 mm auszumessen. Dies bedeutet in der ersten Ordnung eine Ungenauigkeit von 0,003 bis 0,005 Å

in den Wellenlängen oder von 0,02 bis 0,03 cm^{-1} in den Frequenzen, in den höheren Ordnungen entsprechend weniger. Wo Linien zusammenfallen, ist die Ungenauigkeit viel größer und schwer allgemein anzugeben. Dies ist vor allem der Fall mit den Linien des kantenbildenden Zweiges (in der Regel der *P*-Zweig). Aber auch sonst können die Linien der zweiten positiven Gruppe, die zwar schwach, aber immer noch anwesend sind, die Meßgenauigkeit auch mitten in den Banden beeinträchtigen. Die oben gegebenen Zahlen beziehen sich auf eine Relativgenauigkeit. Die Absolutgenauigkeit ist weniger gut, da das Eisenspektrum nur einmal (meistens nach Ablauf der Exposition der Banden) exponiert wurde und überhaupt in einigen Gebieten geeignete Normale fehlen.

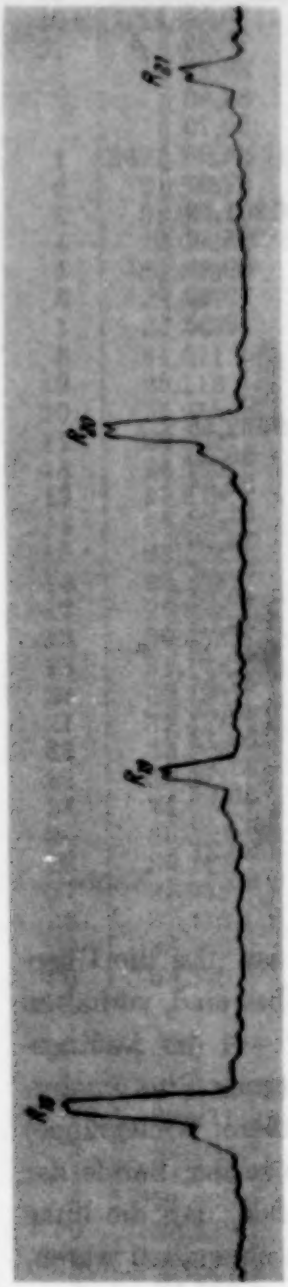


Fig. 2. Photometerkurve der Bande 0 → 0.
R-Zweig von $K = 18$ bis $K = 21$ (K bezieht sich auf den Endzustand).
Die an der linken Seite der *R*-Linien sich anschmiegenden Linien sind höhere *P*-Linien derselben Bande.

In Tabelle 2 sind die Frequenzdifferenzen der Terme des Anfangszustandes zusammengestellt worden, während Tabelle 3 die entsprechenden Differenzen des Endzustandes angibt.

Mit Hilfe dieser Tabellen konnten die Konstanten der Rotationsenergie B' und B'' berechnet werden. Sie sind in die Tabelle 4 aufgenommen. Aus diesen finden wir für das Trägheitsmoment des Anfangs- bzw. Endzustandes, wie schon von anderer Seite angegeben wurde, für $v = 0$ $I'_0 = 1{,}34 \cdot 10^{-39}$ bzw. $I''_0 = 1{,}44 \cdot 10^{-39}$. Die Konstanten des Endzustandes genügen annähernd einer linearen Formel:

$$B''_v = B''_0 (1 - \alpha v), \quad \text{wo} \quad \alpha = 0{,}0104.$$

Beim Anfangszustand ist schon eine ziemlich große Abweichung vom linearen Verlauf zu konstatieren[1]), wie man dies aus dem analogen Verhalten der Schwingungsenergie erwarten möchte.

[1]) Siehe D. Coster u. H. H. Brons, l. c.

Tabelle 2.

Kombinationsdifferenzen. $R(K) - P(K) = F'(K+1) - F'(K-1)$.

J	K	$v'=0$			J	K	$v'=0$		
		3914	4278	4709			3914	4278	4709
	1	12,46	12,47	12,57	19½	20	169,94	169,65	169,66
	2	20,74	20,70	20,73	20½	20	169,69	169,70	
	3	29,05	29,09	29,19	20½	21	177,90	177,88	177,83
	4	37,33	37,33	37,36	21½	21	177,93	177,99	
	5	45,64	45,66	45,65	21½	22	186,16	186,13	186,33
	6	53,93	53,93	53,97	22½	22	186,13	186,19	
	7	62,22	62,44	62,06	22½	23	194,33	194,31	194,42
	8	70,55	70,61	70,54	23½	23	194,38	194,42	
	9	78,79	78,98	78,76	23½	24	202,55	202,54	202,55
	10	87,08	88,29	87,40	24½	24	202,58	202,84	
	11	95,31	96,24	95,44	24½	25	210,72	210,75	210,69
	12	103,75	104,47	103,71	25½	25	210,76	210,73	
	13	111,84	113,03	112,15	25½	26	218,95	218,99	
	14	120,23	120,19	120,34	26½	26	218,96		
14½	15	128,33	128,28	128,52	36½	27	227,09	227,22	
15½	15				27½	27	227,14	227,16	
15½	16	136,65	136,61	136,74	27½	28	235,31	235,19	
16½	16	136,66			28½	28	235,28	235,27	
16½	17	144,94	144,82	144,91	28½	29	243,38		
17½	17	144,89			29½	29	243,48		
17½	18	153,15	153,13	153,20	29½	30	251,59		
18½	18	153,10	152,98		30½	30	251,53		
18½	19	161,43	161,40	161,45					
19½	19	161,42							

J	K	$v'=1$		J	K	$v'=1$	
		4237	4651			4237	4651
	1	12,48	12,64	16½	16	134,35	134,29
	2	20,61	20,69	16½	17	143,34	143,37
	3	28,68	28,68	17½	17	142,84	142,86
	4	36,79	37,00	17½	18	151,50	151,49
	5	45,20	45,02	18½	18	151,22	151,23
	6	53,31	53,26	18½	19	159,62	159,80
	7	61,42	61,39	19½	19	159,53	159,43
	8	69,64	69,60	19½	20	167,75	167,76
	9	77,75	77,69	20½	20	167,78	167,68
	10	85,75	85,71	20½	21	175,86	176,01
10½	11	94,16	94,31	21½	21	175,80	175,77
11½	11	92,76	93,13	21½	22	184,07	184,06
11½	12	102,49	102,51	22½	22	183,95	183,99
12½	12	99,22	99,28	22½	23	191,94	192,62
12½	13	112,29	112,22	23½	23	192,07	193,13
13½	13	114,58	114,51	23½	24	200,23	
13½	14	122,98	122,90	24½	24	200,24	
14½	14	121,09	121,07	24½	25	208,38	
14½	15	127,01	127,07	25½	25	208,45	
15½	15	124,91	124,81	25½	26	216,44	
15½	16	135,22	135,18	26½	26	216,43	

J	K	$v' = 1$		J	K	$v' = 1$	
		4237	4651			4237	4651
$26\frac{1}{2}$	27	224,59		$30\frac{1}{2}$	30	248,82	
$27\frac{1}{2}$	27	224,54		$30\frac{1}{2}$	31	256,44	
$27\frac{1}{2}$	28	232,62		$31\frac{1}{2}$	31	256,84	
$28\frac{1}{2}$	28	232,66		$31\frac{1}{2}$	32	264,89	
$28\frac{1}{2}$	29	240,85		$32\frac{1}{2}$	32	264,90	
$29\frac{1}{2}$	29	240,59		$32\frac{1}{2}$	33	272,92	
$29\frac{1}{2}$	30	248,94		$33\frac{1}{2}$	33	272,95	

J	K	$v' = 2$		J	K	$v' = 2$	
		4199	4600			4199	4600
	1	12,17	12,15		13	109,49	109,12
	2	20,18	20,29		14	117,39	117,29
	3	28,30	28,40		15	125,41	125,54
	4	36,55	36,49	$15\frac{1}{2}$	16	133,55	133,56
	5	44,56	44,61	$16\frac{1}{2}$	16		133,64
	6	52,55	52,65	$16\frac{1}{2}$	17	141,55	141,63
	7	60,69	61,09	$17\frac{1}{2}$	17		141,59
	8	68,88	68,97	$17\frac{1}{2}$	18	149,46	149,59
	9	76,93	77,63	$18\frac{1}{2}$	18		149,67
	10	85,10	85,27		19	157,71	157,81
	11	93,33	93,30	$19\frac{1}{2}$	20	165,83	165,79
	12	101,22	101,71	$20\frac{1}{2}$	20		165,79

J	K	$v' = 3$ 4554	J	K	$v' = 3$ 4554	J	K	$v' = 3$ 4554
$\frac{1}{2}$	1		$7\frac{1}{2}$	8	64,25	$14\frac{1}{2}$	15	123,28
$1\frac{1}{2}$	1		$8\frac{1}{2}$	8	67,18	$15\frac{1}{2}$	15	123,87
$1\frac{1}{2}$	2		$8\frac{1}{2}$	9	88,43	$15\frac{1}{2}$	16	131,18
$2\frac{1}{2}$	2		$9\frac{1}{2}$	9	75,89	$16\frac{1}{2}$	16	131,88
$2\frac{1}{2}$	3		$9\frac{1}{2}$	10	96,33	$16\frac{1}{2}$	17	139,29
$3\frac{1}{2}$	3		$10\frac{1}{2}$	10	83,92	$17\frac{1}{2}$	17	139,78
$3\frac{1}{2}$	4	35,62	$10\frac{1}{2}$	11	86,02	$17\frac{1}{2}$	18	147,45
$4\frac{1}{2}$	4		$11\frac{1}{2}$	11	91,77	$18\frac{1}{2}$	18	147,79
$4\frac{1}{2}$	5	43,36	$11\frac{1}{2}$	12	97,76	$18\frac{1}{2}$	19	155,54
$5\frac{1}{2}$	5	43,62	$12\frac{1}{2}$	12	100,04	$19\frac{1}{2}$	19	155,71
$5\frac{1}{2}$	6	50,92	$12\frac{1}{2}$	13	106,62	$19\frac{1}{2}$	20	163,49
$6\frac{1}{2}$	6	53,44	$13\frac{1}{2}$	13	108,00	$20\frac{1}{2}$	20	163,64
$6\frac{1}{2}$	7	58,19	$13\frac{1}{2}$	14	115,11			
$7\frac{1}{2}$	7	61,01	$14\frac{1}{2}$	14	115,88			

K	$v' = 4$ 4516	K	$v' = 4$ 4516	K	$v' = 4$ 4516
1	11,53	8	66,98	15	122,14
2	19,48	9	74,79	16	129,93
3	27,17	10	82,74	17	137,93
4	35,49	11	90,60	18	145,52
5	43,23	12	98,45	19	153,31
6	51,24	13	106,40		
7	58,99	14	114,23		

K	$v' = 8$ 3320	K	$v' = 8$ 3320	K	$v' = 8$ 3320
1	12,45	9	69,03	17	127,21
2	18,35	10	76,25	18	133,86
3	25,56	11	83,21	19	141,00
4	32,66	12	90,58	20	148,15
5	39,83	13	97,88	21	154,91
6	47,01	14	105,02	22	162,21
7	54,18	15	112,21		
8	61,72	16	119,70		

K	$v' = 10$		K	$v' = 10$	
	3620	3386		3620	3386
1	10,53	10,42	12	85,26	85,07
2	17,01	16,92	13	92,04	91,81
3	23,84	23,53	14	98,80	98,91
4	30,97	30,74	15	105,48	
5	37,55	37,40	16	112,28	
6	44,40	44,39	17	118,98	
7	51,31	51,61	18	125,70	
8	58,04	57,82	19	132,36	
9	64,88	64,76	20	139,14	
10	71,62	71,59	21	145,88	
11	78,42	78,83	22	152,53	

In der Fig. 3 sind die Konstanten B' und B'' in ihrer Abhängigkeit von der Oszillationsquantenzahl dargestellt. Die bezüglichen Kurven schneiden einander zwischen $v = 9$ und 10. Wenn man eine bestimmte Bandengruppe $\Delta v =$ konstant ins Auge faßt, so ist bei niedrigen v-Werten $B' > B''$, die Bande ist nach Violett abschattiert, bei hohen v-Werten ist das Umgekehrte der Fall und ist die Bande nach Rot abschattiert. Dazwischen sind die Konstanten B einander nahezu gleich. Ganz besonders schön tritt dies in der Bandenfolge $\Delta v = -2$ hervor. Die auf unseren Platten anwesenden, hier nicht analysierten Banden $2 \to 0$, $3 \to 1$ sind tatsächlich nach Violett abschattiert, $10 \to 8$ dagegen nach Rot. Für die Bande $8 \to 6$ sind nun die Rotationskonstanten B im Anfangs- und End-

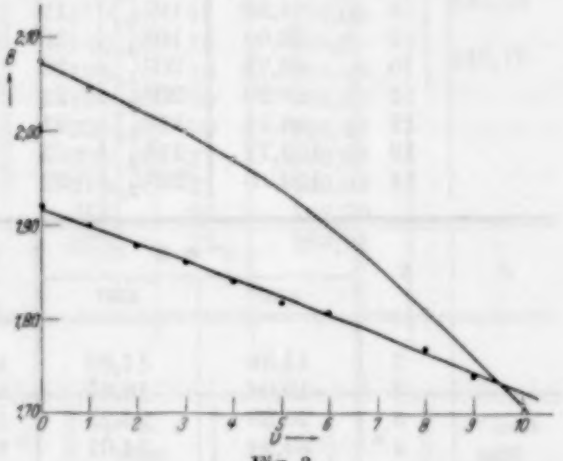


Fig. 3.
Die Konstanten B' (○) und B'' (●) als Funktion der Oszillationsquantenzahl v.

Tabelle 3.

Kombinationsdifferenzen. $R(K-1) - P(K+1) = F''(K+1) - F''(K-1)$.

J	K	$v''=0$ 3914	J	K	$v''=0$ 3914	J	K	$v''=0$ 3914
	1	11,54	14½	15	118,98	21½	22	172,45
	2	19,25	15½	15	118,98	22½	22	172,60
	3	26,90	15½	16	126,65	22½	23	180,10
	4	34,59	16½	16	126,58	23½	23	180,08
	5	42,27	16½	17	134,27	23½	24	187,66
	6	49,98	17½	17	134,21	24½	24	187,69
	7	57,72	17½	18	141,96	24½	25	195,29
	8	65,35	18½	18	141,94	25½	25	195,31
	9	73,00	18½	19	149,90	25½	26	202,86
	10	80,68	19½	19	149,48	26½	26	202,88
	11	88,46	19½	20	157,25	26½	27	210,47
	12	95,89	20½	20	157,20	27½	27	210,45
	13	103,75	20½	21	164,81			
	14	111,25	21½	21	164,83			

J	K	$v''=1$ 4278	J	K	$v''=1$ 4278	J	K	$v''=1$ 4278
	1	11,42		15	117,75	22½	23	178,29
	2	19,07	15½	16	125,31	23½	23	178,35
	3	26,59	16½	16	125,18	23½	24	185,82
	4	34,29	16½	17	132,87	24½	24	185,85
	5	41,88	17½	17	132,74	24½	25	193,34
	6	49,69		18	140,54	25½	25	193,60
	7	57,16	18½	19	148,12	25½	26	200,85
	8	64,88	19½	19	148,16	26½	26	200,75
	9	73,54	19½	20	155,62		27	208,38
	10	80,73	20½	20	155,70	27½	28	215,99
	11	88,29	20½	21	163,22	28½	28	215,92
	12	96,24	21½	21	163,22	28½	29	223,36
	13	102,71	21½	22	170,75	29½	29	223,38
	14	110,10	22½	22	170,78			

J	K	$v''=2$		J	K	$v''=2$	
		4709	4237			4709	4237
	1	11,39	11,30	11½	12	94,34	94,16
	2	19,04	18,67	12½	12		94,11
	3	26,38	26,23	12½	13	101,80	101,65
	4	33,94	34,01	13½	13		101,66
	5	41,50	41,49	13½	14	109,12	109,16
	6	48,85	48,99	14½	14		109,28
	7	56,50	56,50	14½	15	116,69	116,68
	8	63,97	64,02	15½	15		116,70
	9	71,64	71,49	15½	16	124,17	124,14
9½	10	79,20	78,95	16½	16		124,12
10½	10		78,84	16½	17	131,66	131,66
10½	11	86,97	86,63	17½	17		131,68
11½	11		86,66				

J	K	$v'' = 2$		J	K	$v'' = 2$	
		4709	4237			4709	4237
$17\frac{1}{2}$	18	139,06	139,11	$25\frac{1}{2}$	26		198,82
$18\frac{1}{2}$	18		139,19	$26\frac{1}{2}$	26		198,90
$18\frac{1}{2}$	19	146,63	146,61	$26\frac{1}{2}$	27		206,20
$19\frac{1}{2}$	19		146,71	$27\frac{1}{2}$	27		206,30
$19\frac{1}{2}$	20	154,03	154,06	$27\frac{1}{2}$	28		213,67
$20\frac{1}{2}$	20		164,08	$28\frac{1}{2}$	28		213,62
$20\frac{1}{2}$	21	161,65	161,51	$28\frac{1}{2}$	29		221,03
$21\frac{1}{2}$	21		161,55	$29\frac{1}{2}$	29		221,05
$21\frac{1}{2}$	22	169,11	168,97	$29\frac{1}{2}$	30		228,62
$22\frac{1}{2}$	22		169,00	$30\frac{1}{2}$	30		228,45
$22\frac{1}{2}$	23	176,50	176,56	$30\frac{1}{2}$	31		235,88
$23\frac{1}{2}$	23		176,49	$31\frac{1}{2}$	31		235,95
$23\frac{1}{2}$	24	183,83	183,75	$31\frac{1}{2}$	32		242,87
$24\frac{1}{2}$	24		183,93	$32\frac{1}{2}$	32		243,35
$24\frac{1}{2}$	25	191,33	191,30	$32\frac{1}{2}$	33		250,66
$25\frac{1}{2}$	25	191,40	191,38	$33\frac{1}{2}$	33		250,66

J	K	$v'' = 3$		J	K	$v'' = 3$	
		4651	4199			4651	4199
	1	11,38	11,15	$14\frac{1}{2}$	15	115,41	115,44
	2	18,65	18,58	$15\frac{1}{2}$	15	115,42	
	3	26,22	26,16	$15\frac{1}{2}$	16	122,91	122,82
	4	33,55	33,47	$16\frac{1}{2}$	16	122,85	
	5	41,16	40,86	$16\frac{1}{2}$	17	130,30	130,15
	6	48,45	48,41	$17\frac{1}{2}$	17	130,29	
	7	55,90	55,94	$17\frac{1}{2}$	18	137,64	137,70
	8	63,30	63,27	$18\frac{1}{2}$	18	138,08	
	9	70,73	70,82	$18\frac{1}{2}$	19	145,09	145,16
$9\frac{1}{2}$	10	78,28	78,43	$19\frac{1}{2}$	19	145,15	
$10\frac{1}{2}$	10	78,27		$19\frac{1}{2}$	20	152,58	
$10\frac{1}{2}$	11	85,74	85,72	$20\frac{1}{2}$	20	152,46	
$11\frac{1}{2}$	11	85,73		$20\frac{1}{2}$	21	159,93	
$11\frac{1}{2}$	12	93,19	93,33	$21\frac{1}{2}$	21	159,94	
$12\frac{1}{2}$	12	93,13		$21\frac{1}{2}$	22	167,75	
$12\frac{1}{2}$	13	100,60	100,60	$22\frac{1}{2}$	22	167,91	
$13\frac{1}{2}$	13	100,74					
$13\frac{1}{2}$	14	108,03	108,32				
$14\frac{1}{2}$	14	107,98					

J	K	$v'' = 4$ 4600	J	K	$v'' = 4$ 4600	J	K	$v'' = 4$ 4600
	1	11,11		9	70,29	$15\frac{1}{2}$	16	121,53
	2	18,47		10	77,63	$16\frac{1}{2}$	16	121,61
	3	25,86		11	85,27	$16\frac{1}{2}$	17	128,91
	4	33,24		12	91,98	$17\frac{1}{2}$	17	128,98
	5	40,58		13	99,44	$17\frac{1}{2}$	18	136,29
	6	48,24		14	106,95	$18\frac{1}{2}$	18	136,23
	7	55,39	$14\frac{1}{2}$	15	114,28	$18\frac{1}{2}$	19	143,56
	8	63,36	$15\frac{1}{2}$	15	114,32	$19\frac{1}{2}$	19	133,63

J	K	$v'' = 5$ 4554	J	K	$v'' = 5$ 4554	J	K	$v'' = 5$ 4554
	1		$8\frac{1}{2}$	8	61,99	$15\frac{1}{2}$	15	113,04
$1\frac{1}{2}$	2		$8\frac{1}{2}$	9	69,36	$15\frac{1}{2}$	16	120,15
$2\frac{1}{2}$	2		$9\frac{1}{2}$	9	69,29	$16\frac{1}{2}$	16	120,28
$2\frac{1}{2}$	3	25,74	$9\frac{1}{2}$	10	76,67	$16\frac{1}{2}$	17	127,60
$3\frac{1}{2}$	3		$10\frac{1}{2}$	10	76,43	$17\frac{1}{2}$	17	127,62
$3\frac{1}{2}$	4	32,91	$10\frac{1}{2}$	11	84,01	$17\frac{1}{2}$	18	134,94
$4\frac{1}{2}$	4	33,08	$11\frac{1}{2}$	11	83,92	$18\frac{1}{2}$	18	134,82
$4\frac{1}{2}$	5	40,29	$11\frac{1}{2}$	12	91,22	$18\frac{1}{2}$	19	142,11
$5\frac{1}{2}$	5	40,18	$12\frac{1}{2}$	12	91,23	$19\frac{1}{2}$	19	142,09
$5\frac{1}{2}$	6	47,73	$12\frac{1}{2}$	13	98,57	$19\frac{1}{2}$	20	149,32
$6\frac{1}{2}$	6	47,58	$13\frac{1}{2}$	13	98,51	$20\frac{1}{2}$	20	149,31
$6\frac{1}{2}$	7	54,74	$13\frac{1}{2}$	14	105,80	$20\frac{1}{2}$	21	156,59
$7\frac{1}{2}$	7	54,71	$14\frac{1}{2}$	14	105,77	$21\frac{1}{2}$	21	156,56
$7\frac{1}{2}$	8	62,07	$14\frac{1}{2}$	15	113,00			

K	$v'' = 6$		K	$v'' = 6$	
	3320	4516		3320	4516
1	11,77	10,84	12	90,34	90,32
2	18,32	17,44	13	97,38	97,44
3	24,98	25,23	14	104,53	104,77
4	32,55	32,39	15	111,80	111,91
5	39,60	39,71	16	119,08	119,25
6	46,62	46,79	17	126,43	126,18
7	54,21	54,14	18	133,97	133,39
8	61,35	61,30	19	140,73	140,66
9	68,59	68,61	20	147,46	147,89
10	75,79	75,79	21	155,00	
11	83,09	83,02			

K	$v'' = 8$ 3386	K	$v'' = 8$ 3386	K	$v'' = 8$ 3386
1	10,93	6	46,09	11	81,32
2	17,88	7	52,91	12	88,39
3	24,62	8	60,25	13	95,07
4	30,94	9	66,95	14	102,27
5	38,84	10	74,18	15	109,32

K	$v'' = 9$ 3620	K	$v'' = 9$ 3620	K	$v'' = 9$ 3620
1	9,78	9	66,31	17	121,92
2	17,19	10	73,27	18	128,81
3	24,49	11	80,22	19	135,80
4	31,37	12	87,17	20	142,67
5	38,60	13	94,19	21	149,59
6	45,43	14	100,68	22	156,59
7	52,34	15	108,09	23	163,55
8	59,46	16	114,95		

zustand fast gleich groß, diese Bande verläuft deshalb von der Nullinie ab nahezu symmetrisch nach Violett und Rot und hat gar keine Kante.

Dies Verhalten geht deutlich aus der Fig. 4 hervor. Bei Spannungen von etwa 600 Volt am Hohlkathodenrohr ist diese Bande gar nicht mehr zu erkennen, da sie ganz von der 1 → 1-Bande der zweiten positiven Gruppe überdeckt wird. Bei einer Spannung von mehr als 1000 Volt hingegen ist sie weitaus die stärkste; die Linien der zweiten positiven Gruppe sind

Fig. 4. Photometerkurve der 8 → 6-Bande.
Die R_0-Linie ist von der ziemlich starken Kupferatomlinie $\lambda = 3319{,}66$ Å überdeckt, weiter sind an vielen Stellen ziemlich schwache Fremdlinien (meistens von der 1 → 1-Bande der zweiten positiven Gruppe) anwesend, namentlich überall, wo zwischen zwei aufeinander folgenden Bandenlinien die Photometerkurve nicht bis zum Untergrund herunter kommt.

aber leider noch immer anwesend und verdecken einigermaßen das symmetrische Aussehen; im großen und ganzen tritt es aber deutlich in der Fig. 4 hervor. Auch der typische Intensitätswechsel und die Temperaturverteilung der Rotationsenergie kommen schön zutage.

Tabelle 4.
Die Konstanten B′ und B″ der Rotationsenergie.

v	B′	B″
0	2,074	1,920
1	2,047	1,900
2	2,024	1,879
3	2,000	1,861
4	1,971	1,841
5		1,817
6		1,808
7		
8	1,810	1,770
9		1,740
10	1,710	

Die Rotationsenergie läßt sich in zweiter Näherung als $BK(K+1) + D(K+{}^1/_2)^4$ schreiben, wo der Term mit D der Vergrößerung des Trägheitsmomentes bei großen Rotationen Rechnung trägt. Die Konstanten D ließen sich einzeln leider nicht mit genügender Genauigkeit berechnen, da die meisten Banden schon bei nicht sehr hohen K-Werten abbrechen und die P-Linien mit den höchsten auftretenden K-Werten noch zu oft durch Überlagerung entstellt sind. Als Mittelwerte fanden wir aber:

$$D' = -4{,}3 \cdot 10^{-6}, \qquad D'' = -2{,}9 \cdot 10^{-6}.$$

Wie man nach dem vorhergehenden auch nicht anders erwarten konnte, ist der Rotationseinfluß auf das Trägheitsmoment im Anfangszustand größer als im Endzustand. Auch war in unseren Zahlen im Mittel noch ein Anwachsen von D mit der Oszillationsquantenzahl zu verspüren.

Mit Hilfe der obigen Konstanten wurden nun (meistens aus den ersten 4 P- und 4 R-Linien) die Nullinien berechnet (s. Tabelle 5).

Tabelle 5. Nullinien.

v'	v''	ν gemessen	ν berechnet	$\Delta\nu$
0	0	25 566,0	25 566,0	0
0	1	23 391,2	23 391,2	0
0	2	21 249,0	21 249,1	− 0,1
1	2	23 620,5	23 620,5	0
1	3	21 511,3	21 511,2	0,1
2	3	23 830,0	23 830,1	− 0,1
2	4	21 753,7	21 753,9	− 0,2
3	5	21 971,5	21 971,6	− 0,1
4	6	22 158,3	22 157,9	0,4
8	6	30 112,0	30 112,3	− 0,3
10	8	29 518,8	29 518,7	+ 0,1
10	9	27 611,8	27 611,7	+ 0,1

Die Zahl der von uns erhaltenen Nullinien genügt kaum zur Berechnung einer zuverlässigen Nullinienformel. Wir haben aber versucht, uns in folgender Weise zu helfen. Der Verlauf der Konstante B_v'' des Endzustandes als Funktion der Quantenzahl v ist nahezu linear. Wir können deshalb annehmen, daß die Oszillationsfrequenz des Endzustandes auch nahezu linear verlaufen muß und wir also die Oszillationsenergie des Endzustandes mit einem Polynom dritten Grades sicher genügend genau angeben können. Aus den Nullinien $0 \to 1$, $0 \to 2$ und den Differenzen $1 \to 2 - 1 \to 3$, $2 \to 3 - 2 \to 4$ und $10 \to 8 - 10 \to 9$ ließen sich die Koeffizienten dieses Polynoms berechnen. Für den Anfangszustand, welcher eine viel stärkere Krümmung haben soll, wie aus dem Verlauf der Rotationskonstante B_v'

hervorgeht, haben wir ein Polynom vierten Grades angesetzt und die Koeffizienten mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate ermittelt. Wir fanden so die folgende Nullinienformel:

$$\nu = \nu_0 + 2396{,}22\, v' - 24{,}070\, v'^2 - 0{,}6365\, v'^3 - 0{,}04949\, v'^4 - (2191{,}02\, v'' - 16{,}196\, v''^2 - 0{,}0400\, v''^3),$$

die besonders in den Konstanten des Anfangszustandes stark von der früher von uns gegebenen abweicht[1]). Diese letzte genügt auch tatsächlich gar nicht, um die Lage der Nullinien $3 \to 5$, $4 \to 6$, $8 \to 6$ anzugeben. Aber auch die jetzt mitgeteilte Formel gibt für die Nullinien $4 \to 6$ und $8 \to 6$ Differenzen mit den beobachteten Werten (s. Tabelle 5), welche gerade noch außerhalb der Fehlergrenzen liegen. Birge[2]) hat gezeigt, daß das normale Aussehen der Oszillationsfrequenz $\omega_v = \frac{dE}{dv}$ als Funktion von v in der Regel folgendes ist: Für kleine v-Werte zeigt die $\omega_v - v$-Kurve eine negative Krümmung (nach der v-Achse zu), dann tritt ein Wendepunkt auf und für größere v-Werte ist die Krümmung positiv. Für das B-Niveau des O_2-Spektrums liegt dieser Wendepunkt z. B. bei etwa $v = 9$. Wir glauben, daß die Abweichungen bei den Nullinien des N_2^+-Spektrums $4 \to 6$ (berechneter Wert zu klein) und bei $8 \to 6$ (berechneter Wert zu groß) mit einem derartigen Umschlag der Krümmung der Oszillationsfrequenz des Anfangszustandes zusammenhängen, so daß obige Formel wohl nicht geeignet sein wird, um auch die Zustände mit viel höherer v' als 10 darzustellen.

Wir haben weiter die in diesen Banden auftretenden Störungen näher untersucht. Von besonderer Bedeutung ist erstens, daß die Störungen, wie schon von Herzberg[3]) vermutet wurde, abwechselnd auftreten: die Zustände $v' = 0$, 2 und 4 sind nicht gestört, während $v' = 1$ und 3 hingegen gestört sind. Über die höheren Zustände können wir leider nichts mit Bestimmtheit aussagen, da die entsprechenden Banden der Bandengruppe $\Delta v = 1$ bzw. 2 wegen der Annäherung an die Umkehrstelle dieser Bandengruppen immer dichter aufeinander folgen[4]). Überdies verlieren sie schnell an Intensität und sind stark von Bandenlinien der zweiten positiven Gruppe überlagert. Nur halten wir es für wahrscheinlich, daß $v' = 5$ ebenfalls gestört ist. Dieser Störungswechsel scheint darauf hinzuweisen,

---

[1]) D. Coster u. H. H. Brons, l. c.
[2]) R. T. Birge, Trans. Faraday Soc. **25**, 710, 1929.
[3]) G. Herzberg, l. c.
[4]) Siehe hierzu G. Herzberg, l. c.; D. Coster u. H. H. Brons, l. c.

daß die aufeinander folgenden Schwingungsniveaus des $^2\Sigma$-Zustandes und die entsprechenden Schwingungsniveaus des hier in Frage kommenden störenden $^2\Pi$-Zustandes (s. S. 770) zueinander liegen, etwa wie in der Fig. 5 dargestellt.

Die gestörten Banden wurden nun in folgender Weise behandelt: Bei den Banden 1 → 2 und 1 → 3 zeigte sich, daß die eine der beiden Dublettkomponenten des R-Zweiges sich ganz normal verhält; die zweiten Differenzen bei dieser Komponente zeigen mit steigender Rotationsquantenzahl nur eine ganz schwache Abnahme, wie man das im normalen Falle zu erwarten hat. In der Fig. 6 ist nun die Dublettdistanz in cm^{-1} als Funktion der Quantenzahl K des gestörten Anfangsniveaus aufgetragen, nach oben, wenn die gestörte Komponente eine größere Frequenz, nach unten, falls sie eine kleinere Frequenz hat als die ungestörte Komponente.

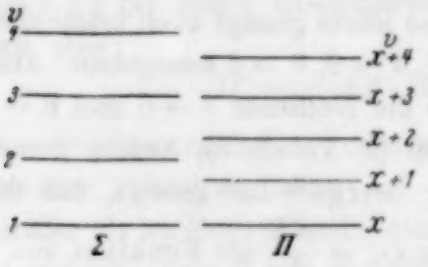


Fig. 5.
Schwingungsniveauschema des $^2\Sigma$- und des $^2\Pi$-Zustandes im N_2^+-Molekül.

Etwas verwickelter ist der Zustand bei der 3 → 5-Bande. Hier verhält sich die eine Komponente des R-Zweiges für höhere Rotationen als $K = 7$ nahezu normal. Für niedrigere Rotationen sind gar keine in einen

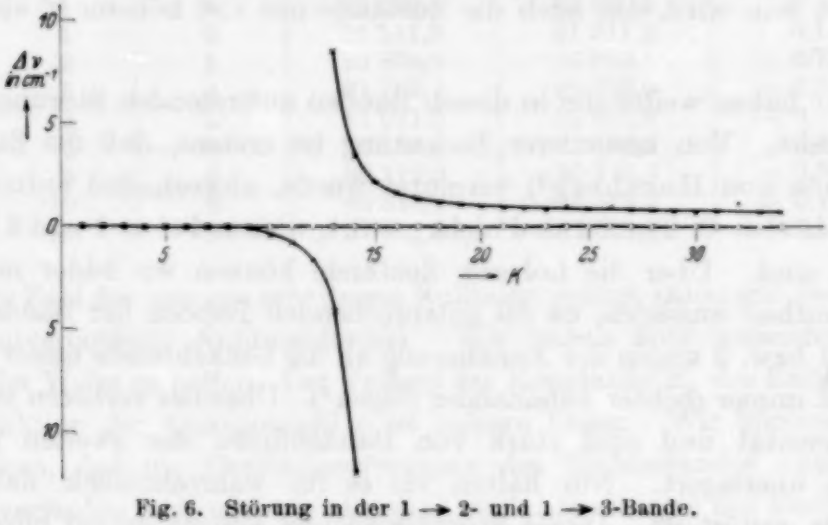


Fig. 6. Störung in der 1 → 2- und 1 → 3-Bande.

normalen Verlauf passende Linien vorhanden. Wir haben sie hier aber zwischen den höheren R-Linien und den höheren (ebenfalls bekannten) P-Linien interpolieren können. Wie gut dies gelingt, zeigt die Tabelle 6. Die zweite Spalte dieser Tabelle gibt die ungestörten Linienfrequenzen

Tabelle 6.

Störungen in der 3 → 5-Bande.

	ν berechnet		ν gemessen		$\Delta\nu$	$\Delta\nu$
			$J = K - 1/2$	$J = K + 1/2$		
R_{20}	22128,75	10,92	22130,17	22128,75	+ 1,42	0,00
R_{19}	17,83	10,63	19,30	17,83	+ 1,47	0,00
R_{18}	07,20	10,27	08,79	07,20	+ 1,59	0,00
R_{17}	22096,93	9,90	22098,70	22096,93	+ 1,77	0,00
R_{16}	87,03	9,60	88,94	87,03	+ 1,91	0,00
R_{15}	77,43	9,23	79,56	77,43	+ 2,13	0,00
R_{14}	68,20	8,87	70,57	68,20	+ 2,37	0,00
R_{13}	59,33	8,51	62,08	59,33	+ 2,75	0,00
R_{12}	50,82	8,26	54,03	50,82	+ 3,21	0,00
R_{11}	42,56	7,86	46,68	42,56	+ 4,12	0,00
R_{10}	34,70	7,49	40,29	34,70	+ 5,59	0,00
R_9	27,21	7,14	35,33	27,21	+ 8,12	0,00
R_8	20,07	6,75	13,32	20,07	— 6,75	0,00
R_7	13,32	6,37	08,97	13,32	— 4,35	0,00
R_6	06,95	6,02	03,81	07,61	— 3,14	+ 0,66
R_5	00,93	5,74	21998,52	21999,90	— 2,48	— 1,03
R_4	21995,19	5,45	93,19	94,35	— 2,00	— 0,74
R_3	89,74	5,10	88,07	89,36	— 1,67	— 0,38
R_2	84,64	4,73	83,30		— 1,34	
R_1	79,91	4,41				
R_0	75,50	4,00				
Nullinie	71,50	3,70				
P_1	67,80	3,30				
P_2	64,50	2,90				
P_3	61,60	2,50				
P_4	59,10	2,20	21957,74		— 1,36	
P_5	56,90	1,90	55,15	21956,28	— 1,75	— 0,62
P_6	55,00	1,60	52,89	54,16	— 2,11	— 0,84
P_7	53,40	1,20	50,79	52,31	— 2,61	— 1,09
P_8	52,20	0,88	49,07	52,89	— 3,13	+ 0,69
P_9	51,32		46,90	51,33	— 4,42	+ 0,01

(die Linien R 6 bis P 9 sind interpoliert); die dritte Spalte enthält die ersten Differenzen dieser Frequenzen, die — wie man sich leicht überzeugt — einen ganz normalen Verlauf zeigen. Die vierte und die fünfte Spalte geben die gemessenen Linien, die sechste und siebente die Frequenzdifferenzen zwischen gestörten und ungestörten Linien. R- und P-Linien mit niedrigerer Rotation als $K = 3$ bzw. 4 waren leider nicht mit Sicherheit nachzuweisen, da in dieser Umgebung ein Intensitätsmaximum der 1 → 6-Bande der zweiten positiven Gruppe liegt, weshalb in dieser Umgebung zu viele Fremdlinien auftreten. Sicher aber ist, daß die Störungen sich bis zum Ursprung der Bande fortsetzen, da an den Stellen der interpolierten ungestörten Bande gar keine Linien anwesend waren. In der Fig. 7 sind nun die Frequenzdifferenzen der sechsten und siebenten Spalte der Tabelle 6 als Funktion

der Quantenzahl des (gestörten) Anfangszustandes K aufgetragen. Die Weise, in der wir die Lage der ungestörten Linien versucht haben festzulegen, ist vielleicht nicht ganz einwandfrei, man darf aber ruhig annehmen, daß dadurch keine interessanten Einzelheiten verlorengegangen sind.

Die Störungen, wie sie in den Fig. 6 und 7 dargestellt sind, sind ganz vom selben Typus, wie die von Ittman[1]) behandelte Störung eines $^2\Sigma$-Zustandes durch einen $^2\Pi$-Zustand, die z. B. im Bandenspektrum des CN zutage tritt. Die Anzahl der Elektronen ist bei CN und N_2^+ dieselbe (13). Es ist also anzunehmen, daß auch beim N_2^+-Spektrum das störende Niveau ein $^2\Pi$-Zustand ist, und zwar ein *verkehrter* $^2\Pi$-Term. Um die relative Lage der einander störenden $^2\Sigma$- und $^2\Pi$-Niveaus einigermaßen festzustellen, war es nötig, zu wissen, welcher der beiden $^2\Sigma$-Zustände zu $J = K + {}^1/_2$, welcher zu $J = K - {}^1/_2$ gehört. Wie schon früher bemerkt wurde, kann diese Frage durch Ausphotometrierung der Banden entschieden werden, da die Intensitäten der beiden entsprechenden Dublettkomponenten sich wie $\frac{2K+2}{2K}$ verhalten. Bei den gestörten Zuständen tritt aber, wie Ittman bemerkte, eine Art Mischung der Wellenfunktionen der einander störenden $^2\Sigma$- und $^2\Pi$-Zustände auf. Dies bedingt, daß der $^2\Pi$-Zustand in seinem Verhalten etwas von dem $^2\Sigma$-Zustand entleiht, was einen sonst sehr unwahrscheinlichen Übergang von dem (gestörten) $^2\Pi$-Zustand in den $^2\Sigma$-Grundzustand ermöglicht. Solche überzähligen Linien haben wir tatsächlich in einigen Fällen feststellen können (s. die Fig. 6 und 7 und die Tabelle 7). Diese Linien borgen ihre Intensität von dem entsprechenden Übergang des gestörten $^2\Sigma$-Zustandes in den $^2\Sigma$-Grundzustand. Diese letzte Linie fällt also zu schwach aus, was einen Vergleich mit den ungestörten Dublettkomponenten sehr erschwert, zumal da wir bei dieser Untersuchung nicht darauf eingestellt waren, das Intensitätsverhältnis genau zu bestimmen,

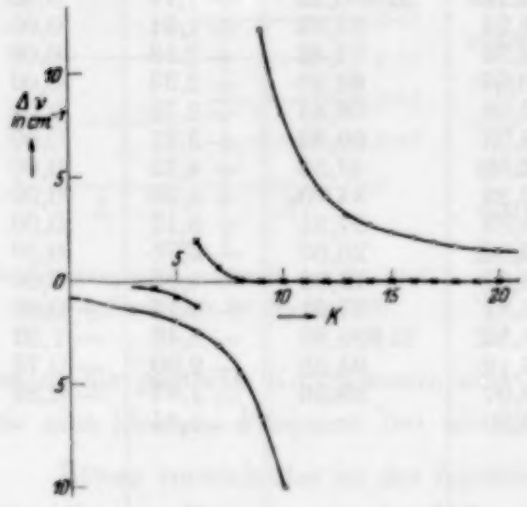


Fig. 7. Störungen in der 3 → 5-Bande.

[1]) G. P. Ittman, ZS. f. Phys. **71**, 616, 1931. Wir sind Herrn Ittman, der uns vor der Publikation das Manuskript seiner Arbeit zuschickte, zu Dank verpflichtet.

Tabelle 7.
Die überzähligen Linien in der 1 → 2- und in der 3 → 5-Bande.

R-Zweig 1 → 2				Bemerkungen	*R*-Zweig 3 → 5				Bemerkungen
J	*K*	λ	ν		*J*	*K*	λ	ν	
11½	12	4218,212	23700,07		4½	5	4544,491	21988,52	
12½	12	18,946	23695,95		5½	5	44,206	99,90	
		16,709	23708,52	überzählige Linie			43,560	22003,02	überzählige Linie
12½	13	4216,635	23708,94		7½	8	4541,429	22013,32	*
13½	13	16,020	12,40		8½	8	40,042	20,07	
		18,775	23696,91	überzählige Linie			37,514	32,34	überzählige Linie
					8½	9	4536,898	22035,33	
					9½	9	38,569	27,21	
							40,829	16,26	überzählige Linie

sondern nur die Frage entscheiden konnten, welche der beiden Dublettkomponenten die intensivere sei.

Die Fig. 8 gibt die Photometerkurve der 1 → 3-Bande, und zwar die Linien R_9 bis R_{11} (vor der Störung) und die Linien R_{16} bis R_{20} (nach der Störung). Man sieht, daß mit Ausnahme von R_{19} die gestörte Komponente (die langwellige vor, die kurzwellige nach der Störung) auch die intensivste ist. A fortiori würde also diese Komponente die intensivste sein, falls sie nicht gestört würde. Dies entscheidet also für $J = K + {}^1/_2$ für die betreffende Komponente. Daß bei R_{19} die Sachlage umgekehrt ist, muß einer Fremdlinie zugeschrieben werden. Die Linie R_{19} ist die einzige Linie in der ganzen Bande, die sich nicht in Übereinstimmung mit unserer Deutung befindet.

Weniger unzweideutig ist die Sachlage bei der 3 → 5-Bande. Erstens ist diese Bande besonders in der Umgebung der Nullinie mehr durch Fremdlinien (der zweiten positiven Gruppe) entstellt. Zweitens ist hier, wie ein Blick auf die Fig. 9 zeigt, die stärkst gestörte Komponente die schwächste. Besonders in der Nähe der größten Störung ist sie viel schwächer als die andere. Da die Störung hier etwa zweimal so groß ist wie bei der 1 → 3-Bande, könnte man an die Möglichkeit denken, daß die gestörte Komponente eigentlich stärker sein müßte als die ungestörte, aber, da sie viel Intensität an die überzählige Linie verborgt hat, doch schwächer ausfällt. Wir glauben aber, daß es am wahrscheinlichsten ist, daß die stärkst gestörte Komponente auch, abgesehen von der Störung, die schwächste ist, da sie auch ziemlich weit von der größten Störung entfernt (bis $K = 19$) noch die schwächste

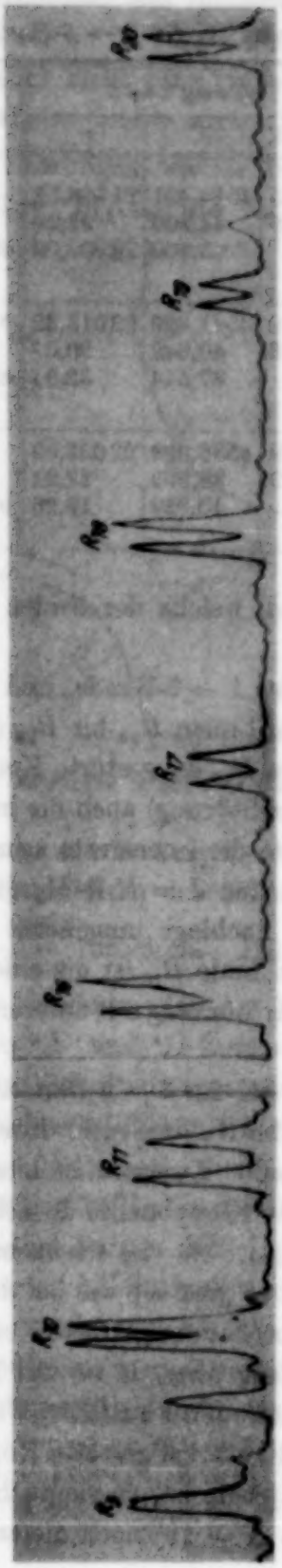


Fig. 8. Photometerkurve eines Teiles des *R*-Zweiges der 1 → 3-Bande.

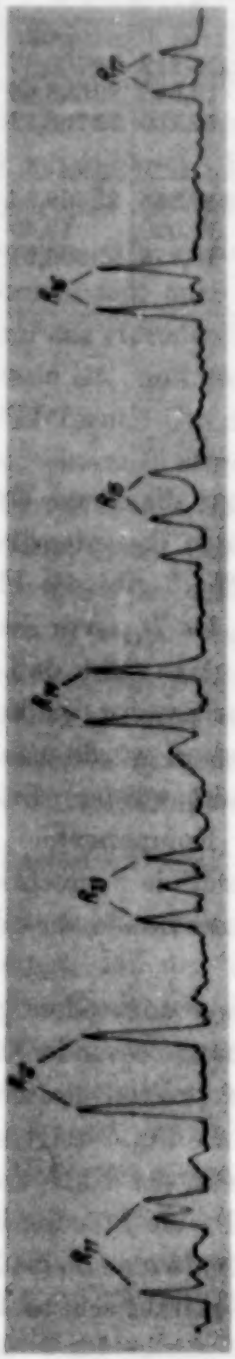


Fig. 9. Photometerkurve eines Teiles des *R*-Zweiges der 3 → 5-Bande.

bleibt, während der Intensitätsverlust wegen der Störung hier schon sehr klein ist. Eine andere Unsicherheit wird dadurch verursacht, daß so viele

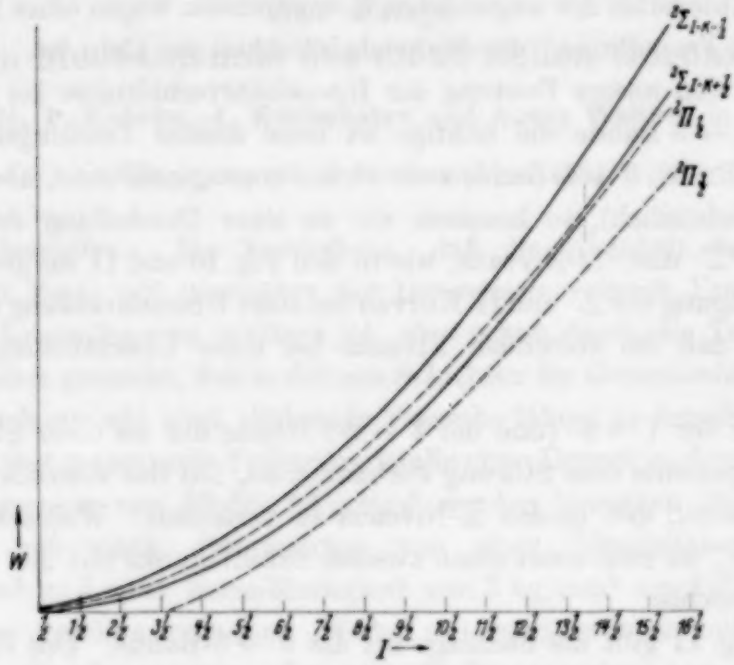


Fig. 10. Die einander störenden $^2\Sigma$- und $^2\Pi$-Niveaus bei der Bande 1 → 3 (1 → 2). Die Σ-Niveaus sind ausgezogen, die Π-Niveaus gestrichelt. Nach rechts sind die Quantenzahlen J (in der Figur steht I statt J) aufgetragen, nach oben die Energien W der Σ- bzw. Π-Termen.

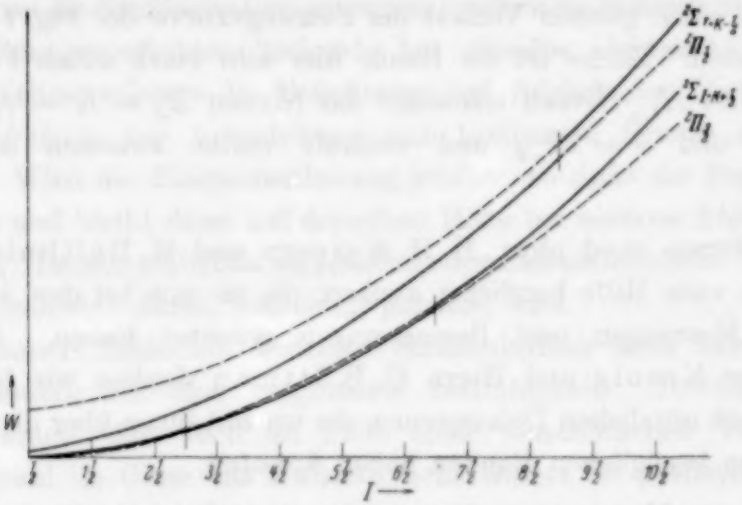


Fig. 11. Die einander störenden $^2\Sigma$- und $^2\Pi$-Niveaus bei der Bande 3 → 5. Die Σ-Niveaus sind ausgezogen, die Π-Niveaus gestrichelt. Nach rechts sind die Quantenzahlen J (in der Figur steht I statt J) aufgetragen, nach oben die Energien W der Σ- bzw. Π-Terme.

Fremdlinien, die das Intensitätsverhältnis fälschen können, anwesend sind. In der Tat fanden wir bei R_{20}, daß entgegen unserer Deutung hier die kurzwellige Komponente die stärkste ist, was wir dem Umstand zuschreiben

müssen, daß diese von einer Fremdlinie überdeckt wird[1]). Doch scheint, daß für eine entgegengesetzte als die von uns vorgeschlagene Deutung (zu große Intensität der ungestörten Komponenten wegen eines Zusammenfallens mit Fremdlinien) die Wahrscheinlichkeit zu klein ist.

Wenn nun unsere Deutung der Intensitätsverhältnisse bei der 1 → 3- und der 3 → 5-Bande die richtige ist (eine andere Deutungsmöglichkeit halten wir für die 3 → 5-Bande zwar nicht für ausgeschlossen, aber für nicht sehr wahrscheinlich), so kommen wir zu einer Darstellung der einander störenden $^2\Sigma$- und $^2\Pi$-Niveaus, wie in den Fig. 10 und 11 dargestellt. Die relative Neigung der Σ- und Π-Kurven bei einer Überschneidung ist dadurch festgelegt, daß die störenden Niveaus bei einer Überkreuzung einander „abstoßen".

Da bei der 1 → 3- (und der 1 → 2-) Bande nur an einer Stelle in der einen Komponente eine Störung vorhanden ist, hat das störende Π-Niveau weiter zwischen den beiden Σ-Niveaus zu verlaufen. Wahrscheinlich ist dies ein $\Pi_{1/2}$, da man sonst einen zweiten Schnittpunkt mit den Σ-Niveaus erwarten möchte.

Die Fig. 11 gibt die Sachlage bei der 3 → 5-Bande. Das $\Pi_{3/2}$-Niveau schneidet hier das Niveau $\Sigma_J = K + {}^1/_2$ einmal zwischen $J = 6^1/_2$ und $J = 7^1/_2$ und wahrscheinlich noch einmal etwa in der Nähe von $J = 2^1/_2$. Wir haben nämlich in der Nähe des Bandenursprungs gar keine Linien, die sich in einen glatten Verlauf der Störungskurve der Fig. 7 einpassen, finden können. Leider ist die Bande hier sehr stark durch Fremdlinien entstellt. Das $\Pi_{1/2}$-Niveau schneidet das Niveau $\Sigma_J = K - {}^1/_2$ zwischen $J = 13^1/_2$ und $J = 14^1/_2$ und verläuft weiter zwischen den beiden Σ-Niveaus.

Den Herren cand. phys. H. H. Kuipers und H. Bulthuis möchten wir für die viele Hilfe herzlichst danken, die sie uns bei den Aufnahmen und den Messungen und Berechnungen geleistet haben. Herrn Dr. R. de Laer Kronig und Herrn G. P. Ittman danken wir für die für unsere Arbeit nützlichen Diskussionen, die wir mit ihnen über die Störungsfrage in den bezüglichen Banden haben konnten.

Groningen, Natuurkundig Laboratorium der Rijks-Universiteit.

[1]) Die Linie R_{20} ist die einzige, in welcher das Intensitätsverhältnis umgekehrt liegt. Leider lassen sich die höheren R-Linien zu einer weiteren Entscheidung der betreffenden Frage nicht mehr benutzen, da sie in die 4 → 6-Bande fallen.

Zur Frage nach dem Mechanismus des elektrischen Durchschlages.

Von **A. Joffé, P. Kobeko, J. Kurtschatov** und **Anton Walther** in Leningrad.

(Eingegangen am 26. November 1931.)

1. Lockerstellen. Die Vorstellung, daß die Kleinheit der üblichen elektrischen Festigkeit gegenüber der theoretischen durch Unregelmäßigkeiten im Kristallbau zu erklären ist, wird schon durch die Tatsache unwahrscheinlich gemacht, daß in dünnen Schichten die theoretische Festigkeit auch wirklich erreicht wird. Folgende Versuche führen zu derselben Schlußfolgerung: Gut getemperte Steinsalzkristalle ohne Doppelbrechung mit einer Elastizitätsgrenze von 20 bis 60 g/mm² wurden bezüglich Durchschlagsspannung mit stark deformierten von einer Elastizitätsgrenze von 1,000 g/mm² und einer Zerreißfestigkeit von 3 kg/mm² verglichen. Randdurchschlag wurde vermieden. Weder mit langsam noch mit rasch ansteigender Gleichspannung oder mit Stoßspannungen von $5 \cdot 10^{-7}$ sec konnte ein Einfluß der plastischen Deformation gefunden werden.

2. Ionen oder Elektronen? Folgende Gründe sprechen dafür, daß nicht nur die Ionen die Stoßionisation erzeugen, sondern auch durch Stoß gebildet werden: Röntgengefärbtes Steinsalz hat dieselbe elektrische Festigkeit wie natürliches, solange die Belichtung und folglich das Verhältnis der Elektronenleitung zur Ionenleitung eine bestimmte Grenze nicht überschreitet. Wird die Elektronenleitung stärker, so sinkt die Festigkeit auf die Hälfte und bleibt dann auf derselben Höhe bei weiterer Steigerung der Belichtung. Daraus schließen wir, daß im normalen nichtbelichteten Zustand die Ladungslawine durch Ionenstoß gebildet wird.

In dünnen Schichten bedeutet Stoßionisation noch keinen Durchschlag, sondern nur eine vergrößerte Leitfähigkeit. Trotzdem konnte gezeigt werden, daß auch im Falle einer tausendfachen Vergrößerung der Ionenzahl im Glase das Faradaysche Gesetz für positive Na^+-Ionen bis auf 1% genau erfüllt ist. Für negative Sauerstoffionen wurde das Faradaysche Gesetz mit derselben Genauigkeit nur für Ionen bestätigt, die durch Wärmedissoziation erzeugt werden. Bei Stoßionisation erhielten wir die richtige Sauerstoffmenge nur solange die Dicke unterhalb $2 \cdot 10^{-6}$ cm lag. Für größere Dicken muß man annehmen, daß Elektronen oder unbekannte Ionen die negative Ladung bei Stoßionisation weiterführen.

während positive Ionen nicht nur die Ionisation erzeugen, sondern auch durch Stoß neu gebildet werden.

Während in dicken Schichten der elektrische Durchschlag temperaturunabhängig ist, hängt in dünnen Schichten die durch Stoß erzeugte Ionenzahl von der Anfangszahl der Ionen ab, die exponentiell mit der Temperatur wächst. In guter quantitativer Übereinstimmung steht der tatsächlich beobachtete Temperatureinfluß mit der Rechnung. Insbesondere gut stimmt die Temperatur, bei welcher der elektrische Durchschlag in einen Wärmedurchschlag übergeht.

3. Auf welche Weise führt Stoßionisation zum Durchschlag? Über das letzte Stadium des Durchschlags werden drei Annahmen gemacht und an Hand der Kurven $J = f(E)$ (Strom—elektrisches Feld) an dünnen Schichten geprüft. Jede Kurve endet in einem Punkte, der einen Durchschlag bedeutet. Macht man die Annahme, daß für den Durchschlag die Stromstärke J — elektrolytische Zersetzung — maßgebend ist (Brückenbildung), so müssen die Durchschlagspunkte auf einer horizontalen Gerade $J = \text{Const}$ liegen. Die Annahme, daß die Konzentration der frei gewordenen Ionen zum Durchschlag führt (Zerstörungshypothese), führt zu $J/E = \text{Const}$. Nimmt man endlich an, daß eine bestimmte Wärmeentwicklung die Katastrophe herbeiführt, so wird man zu $JE = \text{Const}$ geführt. Experimentelle Messungen (mit bedeutender Streuung) sind nur mit der letzten Annahme vereinbar, wonach die Stoßionisation schließlich zu einem Wärmedurchschlag führt.

4. Rekombinationszeit der Ionen. Versuche an dünnen Glimmerschichten zeigen, daß innerhalb von 10^{-3} sec die normale Anfangsleitfähigkeit wieder hergestellt wird, während Durchschlagsversuche mit 20000 Perioden Wechselstrom auf eine Anhäufung von Ladungen von einer Periode bis zur zweiten hindeuten.

5. Sitz der Raumladung. In schwachen Feldern konnte durch Messung der Anziehungskraft der Elektroden die Feldstärke an der Elektrode bestimmt werden. Ihr Überschuß über die mittlere Feldstärke gibt ein Maß für die Feldverzerrung. Leider erwies sich diese Methode für hohe Felder, die mit Stoßionisation verbunden sind, unbrauchbar. Schon bei 40 kV/cm gehen die Ladungen von der Elektrode auf die Oberfläche des Dielektrikums über und die Anziehungskraft verschwindet. Durch Drucksteigerung bis 50 Atm. läßt sich diese Spannung auf 175 kV/cm erhöhen, was aber zur Untersuchung der Stoßionisation noch nicht ausreicht.

Flüssige Elektroden liegen gut an und zeigen eine Anziehung auch in Stoßfeldern von 5 bis 15 MV/cm. Eine Abreißkraft kann aber nicht gemessen werden. Statt dessen wurde die Dicke der Wasserhaut auf Glimmer ge-

messen, wenn die Wasserhaut als Elektrode diente. In einem Felde von 10 MV/cm wurde z. B. gefunden, daß die Leitfähigkeit der Wasserhaut, die ohne Feld $2{,}5 \cdot 10^{-14}$ betrug, an der Kathode auf $8{,}5 \cdot 10^{-14}$ und an der Anode auf $11{,}5 \cdot 10^{-14}$ gestiegen war. Das entspricht einer Vergrößerung der Dicke (durch Auswiegen) von 1,43 an der Kathode und 1,56 an der Anode. Somit hat man im Falle einer stationären Stoßionisation in dünnen Schichten eine Feldverzerrung, die sich aber als nicht sehr bedeutend zeigte.

Eine Messung der Gitterkonstante des Glimmers in einem Felde von $15 \cdot 10^6$ Volt/cm führte zu ähnlichen Schlüssen.

Nimmt man an, daß durch Kathodenzerstäubung aufgebrachte Elektroden ebenso wie Wasserhaut in Stoßfeldern eine starke Anziehung erleiden, so kann man die Frage stellen, ob die zahlreichen, durch das elektrische Feld gebundenen Elektronen (etwa 10^{14}/cm^2) die Leitfähigkeit der dünnen Metallelektrode verändern. Im Felde von $51 \cdot 10^6$ Volt/cm konnte kein Einfluß des Feldes auf die Leitfähigkeit gefunden werden. Der für diesen Fall berechnete Einfluß sollte, falls er vorhanden wäre, die Fehlergrenzen 70fach übersteigen.

6. Verfestigung in dünnen Schichten wurde nicht nur bei Glas, Quarz und Glimmer, sondern auch bei vielen Harzen und Lacken gefunden; ebenso in dünnen entgasten flüssigen Benzolschichten (Durchschlagsfeldstärken bis $6 \cdot 10^6$ Volt/cm). Dagegen fehlt diese Erscheinung in Stoffen, die einen spezifischen Widerstand von weniger als 10^{13} Ohm besitzen (Wärmedurchschlag) oder die plastisch sind (Anziehung der Elektroden und Kataphorese).

Eine ausführliche Beschreibung dieser Versuche wird in Heft 1 der „Physik der Sowjet Union" 1932 veröffentlicht werden.

Leningrad, Physikalisch-Technisches Institut.

Über Zerreißfestigkeit von dünnen Fäden und Folien.

Von **A. Joffé, S. Schurkov** und **Anton Walther** in Leningrad.

(Eingegangen am 26. November 1931.)

Die Zerreißfestigkeit von dünnen Glimmerblättchen, Quarz- und Glasfäden läßt sich in der Form darstellen:

$$F = aS + bP,$$

wo S den Querschnitt und P den Umfang bedeuten. Die Konstante b ist aber viel größer als die Oberflächenspannung. Für zwei Glimmersorten wurde $b = 760$ und 950 g/cm gefunden. Die Konstante hängt sehr stark von adsorbierten Flüssigkeitsschichten ab. So erhielt man für im Vakuum ausgeglühte und getrocknete Quarzfäden $b = 12 \cdot 10^3$ g/cm, während Alkoholhaut diesen Wert auf $5{,}4 \cdot 10^3$ g/cm und eine Wasserhaut auf $2{,}6 \cdot 10^3$ g/cm reduzierte. Quarzfäden in Zimmerluft zeigen nach einigen Stunden den letzteren Wert, kommen aber durch intensivere Trocknung auf den hohen Wert zurück. Nasse Glas- und Quarzfäden erhöhen den Wert von b auf das Dreifache in flüssiger Luft; das scheint aber durch Einfrieren der Wasserhaut zu erklären zu sein, denn an trockenen Fäden ist der Temperatureinfluß gering. Die Dicke der Wasserhaut auf Glimmer wurde ausgewogen und ergab etwa 30 Molekülschichten. Im starken elektrischen Felde fand B. Hochberg, daß eine solche Wasserhaut, die als Elektrode dient, bedeutend verdickt wird (bis 50 %).

Der Einfluß der adsorbierten Haut ist auch an dem elastischen Verhalten gemessen worden.

Eine ausführliche Beschreibung erscheint in der „Physik der Sowjet Union“ 1932, Heft 1.

Leningrad, Physikalisch-Technisches Institut.

Zu den Spektren der Edelgase.

Von **Ebbe Rasmussen** in Kopenhagen.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 28. November 1931.)

Die Bogenspektren des Kryptons und Xenons sind durch neue Kombinationen und Terme ergänzt worden, wodurch eine Verknüpfung zwischen den Anomalien im Verlauf der *d*-Terme dieser Spektren nachgewiesen ist.

In seiner Neonarbeit hat Paschen[1]) auf die Tatsache aufmerksam gemacht, daß besonders für die *d*-Terme des Neons eigentümliche Abweichungen von einer Ritzformel stattfinden. Auch in den übrigen Edelgasen sind solche Abweichungen nachgewiesen worden[2]).

In einer Arbeit, die als Kopenhagener Dissertation im Erscheinen ist, habe ich diese Anomalien näher untersucht, um eine Verbindung zwischen den verschiedenen Edelgasen zu finden. Die vorliegende Arbeit teilt die Ergebnisse für die Spektren des Kryptons und Xenons mit. Für das Kryptonspektrum sind jedoch hier nur solche Resultate mitgeteilt, welche über eine vor kurzem erschienene Arbeit von Meggers, de Bruin und Humphreys[3]) hinausreichen.

Krypton. Das Kryptonspektrum wurde mit einem lichtstarken Plangitterspektrographen (Dispersion 17 Å/mm) im Ultraroten und Sichtbaren photographiert. Als Lichtquellen dienten Geisslerröhren in Längsdurchsicht mit einer Belastung von etwa 50 mA und einer Belichtungsdauer von 1 bis 2 Tagen. Tabelle 1 enthält 60 Linien mit den geschätzten Intensitäten und den auf das Vakuum korrigierten Wellenzahlen. Alle diese Linien konnten als Kombinationen zwischen teils früher bekannten, teils neuen Termen gedeutet werden. Insofern die Linien von Meggers, de Bruin und Humphreys gemessen, aber nicht gedeutet sind, wurden diese Messungen benutzt, weil sie mit größerer Dispersion vorgenommen wurden.

Die meisten Linien gehören den Bergmannserien an, welche hier in ähnlichem Umfang wie früher im Argonspektrum[4]) gefunden sind. Die Bergmannserien in den schwereren Edelgasen spielen eine besondere Rolle

---

[1]) F. Paschen, Ann. d. Phys. **60**, 333, 1919.

[2]) K. W. Meissner, ZS. f. Phys. **40**, 839, 1927; W. F. Meggers, T. L. de Bruin u. C. J. Humphreys, Bur. of Stand. Journ. of Res. **3**, 129, 731, 1929.

[3]) W. F. Meggers, T. L. de Bruin u. C. J. Humphreys, Bur. of Stand. Journ. of Res. **7**, 643, 1931.

[4]) Ebbe Rasmussen, Naturwissenschaften **18**, 1112, 1930.

Tabelle 1.

J	λ	B. of St.	ν	Kombination	Bemerkung
3	9743,35		10 260,60	$3\,d_4 - 5\,U$	
1	9714,98		10 290,56	$3\,d_4 - 5\,W$	
2	9704,19		10 302,00	$2\,p_7 - 3\,s_1''''$	
1	9688,13		10 319,08	$2\,p_6 - 3\,s_1''$	
3	9540,48		10 478,78	$2\,p_7 - 3\,s_1''$	
4	9352,25	9352,12	10 689,83	$3\,d_4' - 5\,U$	
2	9326,12		10 719,63	$3\,d_4' - 5\,W$	
4	9243,47	9243,62	10 815,31	$3\,d_3 - 5\,Y$	
3	9122,44		10 958,97	$2\,p_8 - 3\,s_1''''$	
5	8780,29	8780,33	11 385,97	$3\,d_5 - 5\,Z$	B. of St. : $2\,p_3 - 4\,s_1''''$
	(8774,14)	8773,02	11 395,46	$3\,d_5 - 5\,X$	
3	8755,21	8755,15	11 418,72	$3\,d_5 - 5\,Y$	
1	8726,42		11 456,32	$2\,p_3 - 3\,d_3$	
1	8610,67		11 610,31	$3\,d_4 - 6\,Z$	
6	8605,75	8605,83	11 616,84	$3\,d_4 - 6\,U$	
0	8599,03		11 626,03	$3\,d_4 - 6\,Y$	
2	8592,93		11 634,28	$3\,d_4 - 6\,W$	
6	8537,86	8537,92	11 709,24	$3\,d_6 - 5\,X$	B. of St. : $2\,p_4 - 4\,s_1''''$
2	8477,30		11 792,98	$2\,p_6 - 4\,d_4$	
		8287,56	12 062,96	$3\,d_4' - 6\,W$	
10	8272,41	8272,37	12 085,12	$2\,p_6 - 4\,d_1'$	B. of St. : $2\,p_2 - 4\,s_1'''$
2	8228,88	8228,83	12 149,06	$3\,d_3 - 6\,X$	
3	8218,43	8218,39	12 164,49	$3\,d_3 - 6\,Y$	
1	8212,24		12 173,60	$3\,d_3 - 6\,W$	
3	8132,86	8132,96	12 292,27	$2\,p_2 - 4\,s_1'''$	
3	8040,58		12 433,50	$3\,d_4 - 7\,U$	
1	8033,56		12 444,36	$3\,d_4 - 7\,W$	
3	7981,58	7981,26	12 525,91	$2\,p_4 - 4\,s_1''$	
4	7840,16	7840,17	12 751,32	$3\,d_5 - 6\,X$	
1	7830,41	7830,22	12 767,53	$3\,d_5 - 6\,Y$	
3	7772,34	7772,42	12 862,47	$3\,d_4' - 7\,U$	
1	7765,92		12 873,23	$3\,d_4' - 7\,W$	
10	7741,38	7741,37	12 914,06	$2\,p_9 - 4\,d_1'$	
1	7712,94		12 961,66	$3\,d_4 - 8\,U$	
1	7708,96		12 968,35	$3\,d_3 - 7\,X$	
1	7703,20	7703,35	12 977,79	$3\,d_3 - 7\,Y$	
3	7652,10	7652,16	13 064,61	$3\,d_6 - 6\,X$	
3	7465,14	7465,01	13 392,14	$3\,d_4' - 8\,U$	
1	7459,70		13 401,68	$3\,d_4' - 8\,W$	
2	7402,76	7402,70	13 504,87	$3\,d_3 - 8\,Y$	
3	7366,94	7367,02	13 570,28	$3\,d_5 - 7\,X$	
		7366,80	13 570,68	$3\,d_5 - 7\,Z$	
1	7361,34		13 580,74	$3\,d_5 - 7\,Y$	
3	7301,22	7301,25	13 692,52	$3\,d_3 - 4\,f''$	
1	7268,28		13 754,63	$3\,d_4' - 9\,U$	
1	7200,57	7200,59	13 883,93	$3\,d_6 - 7\,X$	
1	7133,67		14 014,18	$3\,d_4' - 10\,U$	
2	7089,48	7089,51	14 101,47	$3\,d_5 - 8\,X$	
1	7086,43		14 107,60	$3\,d_5 - 8\,Y$	
3	6992,97	6993,05	14 296,98	$3\,d_5 - 4\,f''$	
2	6935,38		14 414,85	$3\,d_6 - 8\,X$	
2	6911,29		14 465,09	$3\,d_5 - 9\,X$	
1	6789,21		14 725,20	$3\,d_5 - 10\,X$	

J	λ	B. of St.	ν	Kombination	Bemerkung
2	6764,51		14 778,97	$3\,d_6 - 9\,X$	
2	6647,94		15 038,10	$3\,d_6 - 10\,X$	
3	6049,35		16 526,11	$2\,p_5 - 6\,s_4$	
4	5841,44		17 114,33	$2\,p_6 - 4\,s_1''$	
2	5559,26		17 983,02	$2\,p_8 - 7\,d_5$	
1	5542,10		18 038,70	$2\,p_7 - 8\,d_5$	
1	5431,77		18 405,10	$2\,p_6 - 8\,s_5$	

Tabelle 2.

Serien $m\,X$. Grenzen: $\begin{cases} 3\,d_6 = 16\,143{,}43 \\ 3\,d_5 = 15\,829{,}93 \end{cases}$ $3\,d_3 = 15\,227{,}33$.

m		4	5	6	7	8	9	10
$3\,d_6\,X$	λ		8 537,92	7 652,16	7 200,59	6 935,38	6 764,51	6 647,94
	ν		11 709,24	13 064,61	13 883,93	14 414,85	14 778,97	15 038,10
	$m\,X$		4 434,19	3 078,82	2 259,50	1 728,58	1 364,46	1 105,33
$3\,d_5\,X$	λ		8 773,02	7 840,17	7 367,02	7 089,51	6 911,29	6 789,21
	ν		11 395,46	12 751,32	13 570,28	14 101,47	14 465,09	14 725,20
	$m\,X$		4 434,47	3 078,61	2 259,65	1 728,46	1 364,84	1 104,73
$3\,d_3\,X$	λ			8 228,83	7 708,96			
	ν			12 149,06	12 968,35			
	$m\,X$			3 078,27	2 258,98			
$m\,X$		6950,38	4434,16	3078,62	2259,64	1728,52	1364,65	1105,03
n^*		3,9735	4,9747	5,9703	6,9688	7,9678	8,9674	9,9652

Serien $m\,Y$. Grenzen: $3\,d_5 = 15\,829{,}93$, $3\,d_3 = 15\,227{,}33$.

m		4	5	6	7	8	9	10
$3\,d_5\,Y$	λ		8 755,15	7 830,22	7 361,34	7 086,43		
	ν		11 418,72	12 767,53	13 580,74	14 107,60		
	$m\,Y$		4 411,21	3 062,40	2 249,19	1 722,33		
$3\,d_3\,Y$	λ		9 243,62	8 218,39	7 703,35	7 402,70		
	ν		10 815,31	12 164,49	12 977,79	13 504,87		
	$m\,Y$		4 412,02	3 062,84	2 249,54	1 722,46		
$m\,Y$		6893,56	4411,23	3062,61	2249,49	1722,40		
n^*		3,9898	4,9877	5,9859	6,9845	7,9819		

Serien $m\,Z$. Grenzen: $3\,d_5 = 15\,829{,}93$, $3\,d_4 = 14\,687{,}95$.

m		4	5	6	7	8	9	10
$3\,d_5\,Z$	λ		8 780,33		7 366,80			
	ν		11 385,97		13 570,74			
	$m\,Z$		4 443,96		2 259,19			
$3\,d_4\,Z$	λ			8 610,67				
	ν			11 610,31				
	$m\,Z$			3 077,64				
$m\,Z$		6949,34	4443,788	3077,64	2259,19			
n^*		3,9737	4,9693	5,9713	6,9695			

Serien $m\,U$. Grenzen: $3\,d'_4 = 15\,117{,}00$, $3\,d_4 = 14\,687{,}95$.

m		4	5	6	7	8	9	10
$3\,d'_4\,U$	λ		9 352,12		7 772,42	7 465,01	7 268,28	7 133,67
	ν		10 689,83		12 862,47	13 392,14	13 754,63	14 014,18
	$m\,U$		4 427,17		2 254,53	1 724,86	1 362,37	1 102,82
$3\,d_4\,U$	λ		9 743,35	8 605,83	8 040,58	7 712,94		
	ν		10 260,60	11 616,84	12 433,50	12 961,66		
	$m\,U$		4 427,35	3 071,11	2 254,45	1 726,29		
$m\,U$			4427,26	3071,11	2254,49	1724,86	1362,37	1102,82
n^*			4,9786	5,9777	6,9767	7,9762	8,9749	9,9752

Serien $m\,W$. Grenzen: $\begin{cases} 3\,d_3 = 15\,227{,}33 \\ 3\,d'_4 = 15\,117{,}00 \end{cases}$ $3\,d_4 = 14\,687{,}95$.

m		4	5	6	7	8	9	10
$3\,d_3\,W$	λ			8 212,24				
	ν			12 173,60				
	$m\,W$			3 053,73				
$3\,d'_4\,W$	λ		9 326,12	8 287,56	7 765,92	7 459,70		
	ν		10 719,63	12 062,96	12 873,23	13 401,68		
	$m\,W$		4 397,37	3 054,04	2 243,77	1 715,32		
$3\,d_4\,W$	λ		9 714,98	8 592,93	8 033,56			
	ν		10 290,56	11 634,28	12 444,36			
	$m\,W$		4 397,39	3 053,67	2 243,59			
$m\,W$			4397,38	3053,67	2243,68	1715,32		
n^*			4,9955	5,9947	6,9935	7,9984		

dadurch, daß sie zur Festlegung der sonst nicht bekannten $3\,d$-Terme dienen können. Durch die in Tabelle 2 dargestellten Bergmannserien sind hier die Grenzterme $3\,d_6$, $3\,d_5$, $3\,d_3$, $3\,d_4$ und $3\,d_4'$ bestimmt.

Von den f-Termen waren die Termreihen mX, mY und mZ zum Teil durch die Doppelsprungkombinationen $1\,s - mf$ früher bekannt, und dementsprechend enthalten die zwei letzten Zeilen in der Tabelle für diese Serien die bekannten Termwerte und ihre effektiven Quantenzahlen. Die Termreihen mU und mW dagegen sind neu und in den entsprechenden Zeilen sind dann die Mittelwerte der Terme angegeben. Wie aus Tabelle 2 hervorgeht, sind einige Änderungen in der Reihenfolge der schon bekannten Terme vorgenommen. Die Terme $4\,X$ und $4\,Z$ sind vertauscht worden, und ebenso die Termreihen mZ und mY für $m \geqq 5$, um bessere Übereinstimmung mit den Intensitäten und mit dem Verlauf der effektiven Quantenzahlen zu erreichen. Der Term $6\,Z = 3105$ konnte nicht bestätigt werden. Dagegen ist ein Term $6\,Z = 3077{,}64$ durch Kombination mit $3\,d_4$ bestimmt. Der Verlauf der hierdurch erweiterten f-Termfolgen ist in Fig. 1 dargestellt, woraus hervorgeht, daß die Termfolge mZ sehr nahe mit mX zusammenfällt. Nur die ersten Glieder sind getrennt, und für $m = 5$ ist eine anomal große Aufspaltung vorhanden.

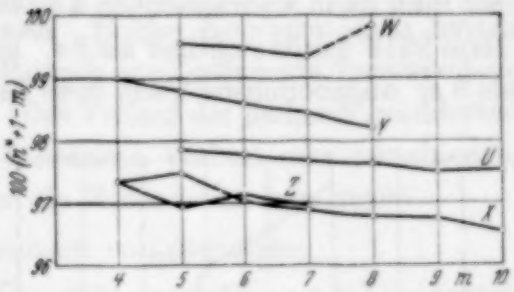


Fig. 1.

Auch in den Nebenserien sind einige Änderungen vorgenommen. Die Terme $7\,d_5$ und $7\,d_6$ sind wegen der inneren Quantenzahlen vertauscht

Tabelle 3.

Symbol	j	Term	n^*	Symbol	j	Term	n^*
$3\,d_6$	0	16 143,43	2,6072	$5\,U$	4	4427,26	4,9786
$3\,d_5$	1	15 829,93	2,6329	$6\,U$	4	3071,11	5,9777
$3\,d_3$	2	15 227,33	2,6845	$7\,U$	4	2254,49	6,9767
$3\,d_4'$	4	15 117,00	2,6943	$8\,U$	4	1724,86	7,9762
$3\,d_4$	3	14 687,95	2,7333	$9\,U$	4	1362,37	8,9749
$4\,d_1'$	3	7 706,44	3,7734	$10\,U$	4	1102,82	9,9752
$4\,s_1'''$	3	2 677,33	3,7019	$5\,W$	3	4397,38	4,9955
$9\,X$	1	1 364,65	8,9674	$6\,W$	3	3053,67	5,9947
$10\,X$	1	1 105,03	9,9652	$7\,W$	3	2243,68	6,9935
$8\,Y$	2	1 722,40	7,9819	$8\,W$	3	1715,32	7,9984
$6\,Z$	2	3 077,64	5,9713	$4\,f'$	2	1533,88	3,9984
$7\,Z$	2	2 259,19	6,9695				

Tabelle 4.

B. of St.	Term	j	Neue Deutung	B. of St.	Term	j	Neue Deutung
$3\,d_5$	13 267		Ausgeht	$7\,d_5$	2579,23	0	$7\,d_6$
$3\,s_1'''$	9 648,50	2	$3\,s_1''''$	$4\,Z$	6950,38	1	$4\,X$
$4\,d_1'$	9 213,47	3	$3\,s_1'''$	$4\,X$	6949,34	2	$4\,Z$
$2\,s_3$	8 393,307		Ausgeht	$5\,Y$	4443,788	2	$5\,Z$
$4\,s_1''''$	3 609,76		"	$5\,Z$	4411,23	2	$5\,Y$
$4\,s_1'''$	2 884,61		"	$6\,Z$	3062,61	2	$6\,Y$
$7\,d_6$	2 624,55	1	$7\,a_5$	$7\,Z$	2249,49	2	$7\,Y$

worden. Ein neuer Term 7706,85 ist durch Kombination mit $2\,p_9$ und $2\,p_8$ bestimmt (die starken Linien 7741 und 8272). Dieser Term hat $n^* = 3{,}7734$ und muß dann wahrscheinlich $4\,d_1'$ sein. Der früher als $4\,d_1'$ angenommene Term 9213 wurde richtiger als $3\,s_1'''$ gedeutet, weil er $j = 3$ hat. Der früher als $3\,s_1'''$ angenommene Term 9648 hat nämlich durch neue Kombinationen $j = 2$ erhalten und ist deshalb als $3\,s_1''''$ zu deuten. Außerdem ist ein neuer Term $4\,s_1''' = 2677{,}33$ mit $j = 3$ gefunden. Die früheren Terme $4\,s_1''' = 2884$ und $4\,s_1'''' = 3609$ können nicht richtig sein, weil die betreffenden Linien (8272, 8537 und 8780) nun anders gedeutet sind.

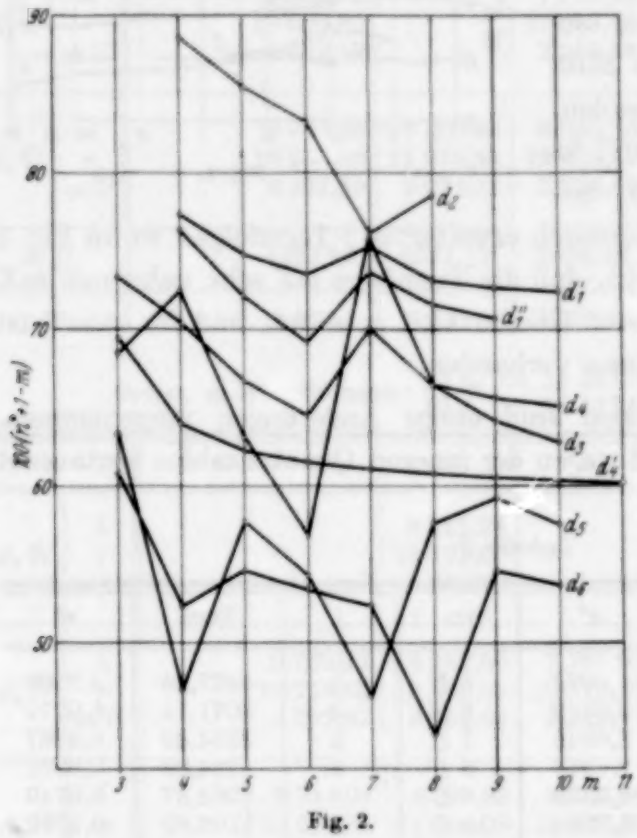


Fig. 2.

Um eine Übersicht über die stattgefundenen Ergänzungen zu haben, sind die neuen Terme mit ihren effektiven Quantenzahlen in der Tabelle 3 aufgeführt, während die geänderten Terme in Tabelle 4 zusammengestellt sind.

Um den Verlauf der d-Terme im Krypton- und Xenonspektrum vergleichen zu können, ist dieser Verlauf in Fig. 2 für Krypton mit Rücksicht auf die vorgenommenen Ergänzungen dargestellt.

Xenon. Das Xenonspektrum ist früher sehr weitgehend analysiert worden[1]), und war zugleich das erste Spektrum der Edelgase, in welchem die Bergmannserien entdeckt wurden. Jedoch zeigte eine nochmalige Untersuchung viele neue Ergebnisse, besonders für die Nebenserien und die Bergmannserien. Das Xenonspektrum wurde unter ganz ähnlichen Bedingungen wie das Kryptonspektrum photographiert. Tabelle 5 enthält außer einzelnen starken nicht gedeuteten Linien 80 neue Linien, die als Kombinationen zwischen zum Teil früher bekannten Termen gedeutet werden konnten.

Die Existenz bereits bekannter Terme wurde in den meisten Fällen durch die gefundenen Kombinationen bestätigt. In vielen Fällen wurden jedoch mehr Kombinationen gefunden, als man nach der Auswahlregel der inneren Quantenzahl erwarten kann. Solche Kombinationen hatten geänderte innere Quantenzahlen und dadurch auch geänderte Termsymbole für die betreffenden Terme zur Folge. Der Verlauf der dadurch geänderten Termfolgen war oft von dem bisher bekannten Verlauf sehr verschieden, wie aus der folgenden Übersicht über die Nebenserien hervorgeht.

I. Nebenserie $m d_1'$. Keine Änderungen vorgenommen.

I. Nebenserie $m d_1''$. Der Term $4\,d_1'' = 8591$ war früher als $4\,d_5$ gedeutet, hat aber durch Kombination mit $2\,p_8$ den neuen Wert $j = 2$ bekommen. Der Term $4\,d_1'' = 8289$ nach Bur. of Stand. konnte nicht bestätigt werden. Der Term $5\,d_1'' = 5155$ war nach Bur. of Stand. als $5\,d_2$ gedeutet, hat aber gleichfalls $j = 2$ durch $2\,p_8$-Kombination bekommen.

Die Terme $6\,d_1''$, $7\,d_1''$, $8\,d_1''$ und $9\,d_1''$ sind nicht verändert.

I. Nebenserie $m d_4$ ist ganz und gar bestätigt.

I. Nebenserie $m d_3$ existiert in der Analyse von Bur. of Stand. überhaupt nicht. Sie ist aus Bruchstücken der übrigen Serien zusammengesetzt.

Der Term $4\,d_3 = 9125$ war früher als $4\,d_6$ mit $j = 0$ gedeutet, hat aber nun durch drei neue Kombinationen (mit $2\,p_9$, $2\,p_8$ und $2\,p_7$) den Wert $j = 2$ bekommen. Der Term $5\,d_3 = 5112$ wurde vom Bur. of Stand. als $5\,d_1''$ mit $j = 2$ gedeutet; j ist also unverändert, aber die neue Deutung mußte wegen Intensitätsbetrachtungen vorgenommen werden. Der Term $6\,d_3 = 3548$ war früher $6\,d_5$ mit $j = 1$; durch Kombination mit $2\,p_9$ und $2\,p_8$ ist nun $j = 2$. Ganz dasselbe gilt für $7\,d_3 = 2559$, der früher als $7\,d_5$ gedeutet war. Die höheren Terme der Serie $m d_5$ nach Bur. of Stand. mußten dann nun auch als $m d_3$ gedeutet werden.

[1]) W. F. Meggers, T. L. de Bruin u. C. J. Humphreys, Bur. of Stand. Journ. of Res. **3**, 731, 1929; W. Gremmer, ZS. f. Phys. **59**, 154, 1930.

Tabelle 5.

J	λ	ν	Kombination	$\nu_{ber.}$	Bemerkung
1	10 252,3	9 751,2	$2\,p_7 - 4\,d_3$	9 752,52	
2	10 125,4	9 873,5			
2	10 084,6	9 913,4	$2\,p_5 - 4\,d_2$		
3	10 023,4	9 974,0	$3\,d_4 - 4\,W$	9 974,28	
1	9 701,01	10 305,38	$2\,p_8 - 4\,d_3$	10 305,53	
2	9 584,96	10 430,15	$2\,p_9 - 4\,d_5$	10 430,05	
0	9 505,66	10 517,16	$3\,d_3 - 4\,X$	10 517,21	
1	9 441,36	10 588,80	$2\,p_9 - 4\,d_3$	10 588,74	
0	9 333,76	10 710,86	$3\,d'_4 - 4\,U$	10 709,55	
1	9 245,09	10 813,59	$2\,p_5 - 3\,s_4$	10 813,52	
1	9 222,31	10 840,30	$2\,p_8 - 4\,d''_1$	10 840,27	
1	9 131,42	10 948,20	$3\,d'_1 - 5\,Z$		
1	9 112,20	10 971,29	$3\,d'_1 - 5\,U$		
5	9 095,57	10 990,87	$3\,d'_1 - 5\,W$		Beob. von B. of St., nicht gedeutet
5	9 025,74	11 076,38	$2\,p_7 - 4\,d_2$		
10	8 908,70	11 221,91	$2\,p_{10} - 4\,d_6$		
3	8 554,21	11 686,94			
3	8 500,95	11 760,17			
5	8 392,18	11 913,12	$2\,p_9 - 4\,d_2$		B. of St. 8392,4, nicht gedeutet
5	8 372,66	11 940,35	$2\,p_6 - 3\,s''_1$		
3	8 196,67	12 196,73	$2\,p_7 - 3\,s_1$		
2	8 123,44	12 306,67	$3\,d'_1 - 6\,Y$		
4	8 118,17	12 314,66	$3\,d'_1 - 6\,Z$		
4	8 109,46	12 327,89	$3\,d'_1 - 6\,U$		
5	8 101,97	12 339,32	$3\,d'_1 - 6\,W$		B. of St. 8101,95, nicht gedeutet
1	8 064,83	12 396,11	$3\,d_4 - 5\,Y$	12 395,24	
5	8 042,21	12 430,97	$3\,d_4 - 5\,U$	12 430,29	
4	8 040,55	12 433,54	$3\,d_4 - 5\,V$	12 433,11	
5	8 003,28	12 491,52	$2\,p_7 - 3\,s''''_1$	12 491,49	
3	7 976,01	12 534,15	$2\,p_6 - 3\,s''_1$		
4	7 841,19	12 749,67	$2\,p_8 - 3\,s''_1$		
4	7 832,96	12 763,06	$2\,p_{10} - 4\,d_2$		
3	7 789,46	12 834,34	$3\,d''_1 - 6\,V$	12 833,44	
2	7 670,64	13 033,14	$2\,p_9 - 3\,s''_1$		
3	7 666,71	13 039,82	$3\,d_3 - 5\,X$	13 040,07	
2	7 609,84	13 137,27	$3\,d'_1 - 7\,Z$		
3	7 604,96	13 145,70	$3\,d'_1 - 7\,U$		
3	7 589,64	13 172,24	$2\,p_7 - 5\,d_5$	13 172,34	
5	7 570,88	13 204,88	$3\,d'_4 - 5\,U$	13 203,65	
5	7 514,58	13 303,46	$2\,p_5 - 4\,s_4$ $2\,p_7 - 5\,d_6$		
2	7 405,76	13 499,29	$2\,p_5 - 2\,s_2$		
4	7 404,37	13 501,82	$2\,p_6 - 5\,d_2$	13 501,62	
3	7 319,78	13 657,85	$3\,d'_1 - 7\,W$	13 657,76	
3	7 307,33	13 681,13	$3\,d'_1 - 8\,W$		
3	7 250,94	13 787,6	$3\,d_4 - 6\,U$	13 787,12	
5	7 200,66	13 883,79	$2\,p_{10} - 3\,s''_1$		
3	7 136,48	14 008,66	$2\,p_9 - 5\,d_5$	14 008,56	
5	6 990,92	14 300,33			
2	6 922,43	14 441,82	$2\,p_7 - 4\,s_5$	14 442,29	
1	6 918,95	14 449,08			

J	λ	ν	Kombination	$\nu_{ber.}$	Bemerkung
5	6863,21	14 566,43	$2\,p_5 - 6\,d_2$		Beob. von B. of St., nicht gedeutet
4	6818,38	14 662,20	$2\,p_7 - 2\,s_2$		B. of St. 6818,30, nicht gedeutet
4	6815,66	14 668,05	$2\,p_5 - 5\,s_4$	14 668,31	
2	6630,52	15 077,62	$2\,p_6 - 6\,d_4$	15 077,78	
	6500,23	15 379,83	$2\,p_5 - 7\,d_2$		Beob. von B. of St., nicht gedeutet
	6461,20	15 472,73	$2\,p_5 - 6\,s_4$	15 473,05	
3	6450,38	15 498,69	$2\,p_9 - 2\,s_2$		B. of St. 6450,10, nicht gedeutet
3	6448,61	15 502,94	$3\,d_4 - 9\,W$		
	6355,72	15 729,52	$2\,p_7 - 6\,d_2$		Beob. von B. of St., unrichtig gedeutet
3	6325,83	15 803,84	$2\,p_7 - 5\,s_5$	15 804,14	
6	6294,38	15 882,85	$2\,p_8 - 6\,d_3$	15 882,71	Beob. von B. of St., nicht gedeutet
2	6284,38	15 908,08	$3\,d'_4 - 8\,U$	15 907,96	
2	6220,76	16 070,77	$2\,p_6 - 7\,d_4$	16 070,60	
3	6209,01	16 101,18	$2\,p_6 - 7\,d''_1$	16 100,87	
4	6205,44	16 110,44	$3\,d_5 - 8\,X$	16 110,11	
3	6193,83	16 140,64	$3\,d_3 - 9\,Y$		
3	6183,89	16 166,59	$2\,p_9 - 6\,d_3$	16 165,91	
3	6161,83	16 224,46	$2\,p_7 - 7\,d_6$	16 223,90	
2	6142,03	16 276,77	$3\,d'_4 - 9\,W$		
4	6114,69	16 349,54	$2\,p_{10} - 2\,s_2$		
3	6103,77	16 378,80	$2\,p_6 - 6\,s_4$	16 379,80	
4	6093,36	16 406,50			
3	6067,43	16 476,89	$3\,d_5 - 9\,X$		
2	6034,93	16 565,60	$2\,p_9 - 6\,d_2$		
2	5986,25	16 700,33	$2\,p_6 - 8\,d_4$	16 699,92	
3	5925,59	16 871,29	$2\,p_8 - 7\,d_3$	16 871,59	
2	5916,58	16 896,98	$2\,p_6 - 7\,s_5$		
2	5911,90	16 910,36	$2\,p_8 - 7\,d''_1$	16 910,34	
2	5898,40	16 949,06	$2\,p_7 - 8\,d_3$	16 948,86	
2	5827,69	17 154,72	$2\,p_9 - 7\,d_3$	17 154,80	
2	5754,59	17 372,63	$2\,p_7 - 9\,d_3$	17 373,10	
1	5712,13	17 501,76	$2\,p_8 - 8\,d_3$	17 501,87	
1	5703,34	17 528,73	$2\,p_8 - 8\,d''_1$	17 528,97	
2	5652,76	17 685,58	$2\,p_7 - 10\,d''_1$		
3	5646,14	17 706,31	$2\,p_8 - 7\,s_5$		
2	5607,94	17 826,92	$2\,p_9 - 8\,d'_1$	17 827,08	
2	5575,20	17 931,61	$2\,p_8 - 9\,d_4$	17 931,56	
1	5557,28	17 989,43	$2\,p_9 - 7\,s_5$		
1	5532,73	18 069,19	$2\,p_8 - 8\,s_5$		

1. Nebenserie $m\,d_5$ besteht für $m = 4, 6, 7, 8$ und 9 aus den Gliedern der Serie $m\,d_2$ nach Bur. of Stand., während $5\,d_5 = 5706$ vom Bur. of Stand. als $3\,s'''_1$ gedeutet ist.

1. Nebenserie $m\,d_6$ ist endlich unverändert mit Ausnahme von $4\,d_6 = 9343{,}42$, der ganz neu ist.

Man sieht, daß die Termserie md_2 nach Bur. of Stand. ganz fehlt und an deren Stelle eine neue Serie md_3 erschienen ist.

Von Termen mit starken Kombinationen bleibt nur der Term 5120 mit $j = 1$ übrig (vom Bur. of Stand. als $5\,d_5$ angenommen). Dieser Term wurde nun als Glied $5\,d_2$ in einer völlig neuen Termfolge md_2 gedeutet, in welcher außerdem noch die Glieder $4\,d_2$, $6\,d_2$ und $7\,d_2$ beobachtet wurden.

Von den verschobenen d-Termen wurden 6087 und 6387 bestätigt; sie hatten jedoch die geänderten Symbole $3\,s_1''''$ und $3\,s_1'''''$ bekommen, um die Analogie mit den übrigen Edelgasen aufrechtzuerhalten. Ganz neu sind der Term $3\,s_1'' = 6681{,}69$ (fünf Kombinationen) und der Term $2\,s_2 = 4215{,}96$ (vier Kombinationen). Die Terme $3\,s_1'$ und $2\,s_3$ sind nicht gefunden. Die Termfolgen ms_4 und ms_5 wurden durchaus bestätigt.

Von den vorgenommenen Änderungen seien noch die Umordnungen der Terme $3\,d$ erwähnt, welche sich wegen neuer Kombinationen in den Bergmannserien als notwendig erwiesen. Die Veranlassung zu dieser Umordnung ergab sich durch die Entdeckung einiger neuen Bergmannserien mit dem gemeinsamen Grenzterm 15403,88. Da dieser neue Term mit den Lauftermen Y, Z, U und W kombiniert, aber nicht mit X, muß er $j = 3$ haben und kann deshalb nur als $3\,d_1'$ gedeutet werden. Daraus folgt, daß der Term 15907,90 nicht mehr $3\,d_1'$ sein kann, sondern $3\,d_1''$ sein muß. Diese Deutung ist auch nicht im Widerspruch mit den gefundenen Kombinationen. Hieraus folgt wieder, daß der Term $3\,d_1'' = 16863{,}49$ nach Bur. of Stand. auf andere Weise gedeutet werden muß. Für diesen Term wurden nun außer den bekannten starken Kombinationen mit Z und W zugleich Kombinationen mit Y, U und V gefunden, aber nicht mit X, wodurch eine innere Quantenzahl $j = 3$ und das Symbol $3\,d_4$ dem Term zugeschrieben werden müssen. Diese Deutung führt endlich eine letzte Umordnung mit sich, nämlich eine Neudeutung des Terms $3\,d_4 = 17511{,}89$ nach Bur. of Stand. Für diesen Term wurden nun Kombinationen mit mX gefunden, wodurch seine innere Quantenzahl von 3 auf 2 abgeändert werden muß und die Deutung als $3\,d_3$ erfolgt. Endlich muß erwähnt werden, daß man die

Tabelle 6.

Symbol	j	Term	n^*	Symbol	j	Term	n^*
$3\,d_1'$	3	15 403,88	2,6691	$6\,d_2$	1	3148,97	5,9033
$4\,d_6$	0	9 343,42	3,4271	$7\,d_2$	1	2335,70	6,8544
$4\,d_2$	1	7 802,05	3,7504	$7\,s_5$	2	1725,13	7,9756
$3\,s_1''$	2	6 681,69	2,5945	$9\,W$		1360,32	8,9816
$2\,s_2$	1	4 215,96	2,8161	$10\,d_1''$		1192,92	9,5911

Tabelle 7.

B. of St.	Term	j	Neue Deutung	B. of St.	Term	j	Neue Deutung
$3\,d_4$	17 511,89	2	$3\,d_3$	$6\,d_2$	3606,38	1	$6\,d_5$
$3\,d_1''$	16 863,49	3	$3\,d_4$	$6\,d_5$	3548,81	2	$6\,d_3$
$3\,d_1'$	15 907,90	2	$3\,d_1''$	$7\,d_2$	2606,01	1	$7\,d_5$
$4\,d_2$	9 284,67	1	$4\,d_5$	$7\,d_5$	2559,92	2	$7\,d_3$
$4\,d_6$	9 125,98	2	$4\,d_3$	$8\,d_5$	1929,64	2	$8\,d_3$
$4\,d_5$	8 591,24	2	$4\,d_1''$	$8\,d_2$	1921,19	1	$8\,d_5$
$3\,s_1''$	5 706,16	1	$5\,d_5$	$9\,d_2$	1519,37	1	$9\,d_5$
$5\,d_2$	5 155,94	2	$5\,d_1''$	$9\,d_5$	1505,40		$9\,d_3$
$5\,d_1''$	5 112,94	2	$5\,d_3$	$10\,d_5$	1205,32		$10\,d_3$
$5\,d_5$	5 120,42	1	$5\,d_2$				

Termfolge mZ der inneren Quantenzahl $j = 4$ beilegen muß, weil sie nur mit $3\,d_4'$, $3\,d_4$ und $3\,d_1'$ kombiniert. Das stimmt auch damit überein, daß diese Serie nicht mit den 1 s-Termen kombiniert. Man muß nämlich erwarten, daß die Auswahlregel für die inneren Quantenzahlen auch für die Doppelsprungkombinationen gilt. Die neuen Terme sind in der Tabelle 6 zusammengestellt, während Tabelle 7 die Neudeutungen bereits bekannter Terme enthält.

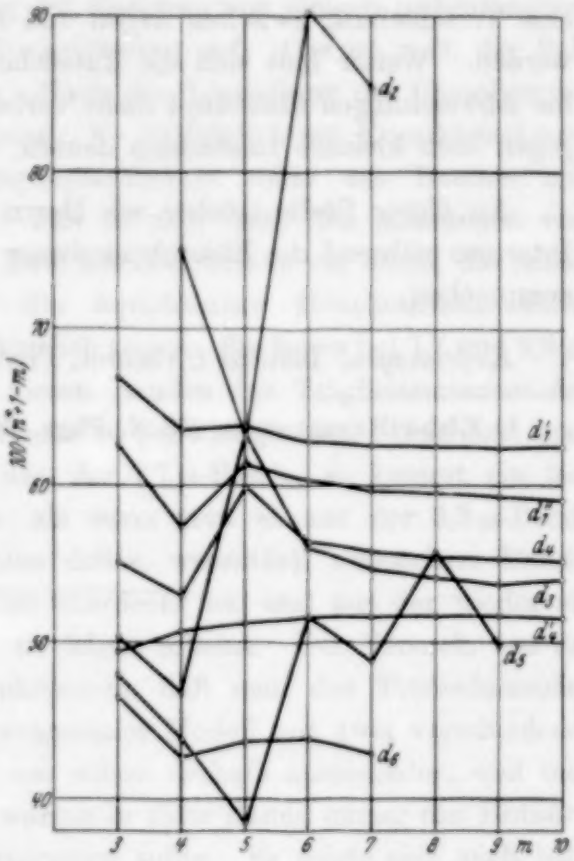


Fig. 3.

Der Verlauf der geänderten d-Termfolgen ist in Fig. 3 dargestellt, welche ein ganz verschiedenes Aussehen hat, wie die entsprechende Figur in der Xenonarbeit von Meggers, de Bruin und Humphreys.

Dagegen sind weitgehende Ähnlichkeiten mit dem Kryptonspektrum zum Vorschein gekommen. Betrachtet man z. B. die starken Abweichungen von einer Ritzformel, die im Kryptonspektrum statttinden, für sämtliche Serien bei $m = 7$, so findet man im Xenonspektrum eine an Kongruenz grenzende Ähnlichkeit bei $m = 5$. Auch für $m = 6$ beim Krypton und für $m = 4$ beim Xenon sind die in der entgegengesetzten

Richtung gehenden Abweichungen sehr ähnlich. Mit Rücksicht auf die relative Größe der Abweichungen liegen ebenfalls ähnliche Verhältnisse vor. Die Serie md_1' hat nur kleine Abweichungen, md_1'' größere, md_4 noch größere und md_3 sehr große Abweichungen in den beiden Spektren. Weiter haben md_5 große und md_6 kleinere Abweichungen. Ganz entsprechende Verhältnisse liegen im Argonspektrum vor.

Die Ähnlichkeiten zwischen den Spektren von Krypton und Xenon, die hier nachgewiesen sind, scheinen darauf zu deuten, daß die eigentümlichen Abweichungen von einem Ritzverlauf in diesen Spektren eine gemeinsame Ursache haben.

In der Tat ist es festgestellt worden, daß eine Verschiebung für die Abweichungen gegen kleinere Laufzahlen mit wachsender Atomnummer stattfindet. Während die Verschiebung von Krypton bis Xenon 2 Einheiten in den Laufzahlen beträgt, soll in einer bald erscheinenden Abhandlung eine Verschiebung zwischen Argon und Krypton von 4 Einheiten gezeigt werden. Weiter läßt sich die Tatsache, daß im Emanationsspektrum[1]) die Abweichungen überhaupt nicht vorhanden sind, als eine Verschiebung gegen noch kleinere Laufzahlen deuten.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. N. Bohr für sein stetiges Interesse während des Entstehens dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Kopenhagen, Institut f. theoret. Physik d. Univ. 26. November 1931.

[1]) Ebbe Rasmussen, ZS. f. Phys. **62**, 494, 1930.

Zur Deutung des ultraroten Spektrums mehratomiger Moleküle[1]).

E. Teller in Göttingen und **L. Tisza** in Budapest.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 19. September 1931.)

Entartete Schwingungen mehratomiger Moleküle können einen mittleren Drehimpuls haben. Es wird gezeigt, daß die Wechselwirkung einer solchen Schwingung mit der Rotation des Moleküls bei der Deutung der Ultrarotspektren berücksichtigt werden muß. Hiermit lösen sich die Schwierigkeiten, die bei der Rotationsstruktur von Methan und den Methylhaliden auftraten. Es zeigt sich, daß diejenigen entarteten Schwingungen, an welchen H-Atome wesentlich beteiligt sind, so anisotrop sind, daß man sehr vorsichtig sein muß bei der Benutzung von Normalschwingungen (Oberschwingungen, Kombinationsschwingungen).

Einleitung. Bei der Deutung der Spektren von einigen mehratomigen Molekülen treten eigenartige Schwierigkeiten auf. Das ist z. B. der Fall bei dem Spektrum des Methans. Nach der Vorstellung der Chemiker ist das Methan ein reguläres Tetraeder. Es ist folglich ein Kugelkreisel und sein ultrarotes Rotationsschwingungsspektrum sollte aus Banden mit äquidistanten Linien bestehen. Das ist nun nach den Messungen von Cooley[2]) tatsächlich der Fall. Zwei Banden sind es vor allem, die neben einem unaufgelösten Q-Zweig die äquidistante Rotationsfeinstruktur der P- und R-Zweige besonders deutlich zeigen. Sie liegen bei 7,7 und 3,3 μ. Wenn man aber versucht, aus diesen Banden das Trägheitsmoment des Methans zu bestimmen, so gerät man in Schwierigkeiten. Bestimmt man nämlich das Trägheitsmoment aus der 7,7 μ-Bande, so kommt ein fast doppelt so großer Wert heraus, als wenn man es aus der 3,3 μ-Bande bestimmt. Ja es gibt sogar eine dritte, wesentlich schwächere Bande, die von der 3,3 μ-Bande teilweise überdeckt ist, und aus der wieder ein verschiedenes Trägheitsmoment zu folgen scheint. Der Versuch, aus der Schwierigkeit dadurch herauszukommen, daß man das Tetraedermodell des Methans aufgab und ein pyramidales Modell mit zwei verschiedenen Trägheitsmomenten annahm[3]), war schon deshalb aussichtslos, weil man dann schwer verstehen konnte, warum in einer Bande immer nur Rotation um die eine Trägheitsachse vorkommen sollte. Es zeigte sich auch bald, daß dieses Modell die Einzelheiten der Rotationsstruktur (z. B. das Auf-

[1]) Vgl. die vorläufige Mitteilung in der Phys. ZS. **32**, 219, 1931.
[2]) J. P. Cooley, Astrophys. Journ. **62**, 73, 1925.
[3]) V. Guillemin, Ann. d. Phys. **81**, 173, 1926.

treten von Q-Zweigen in *beiden* Banden) nicht erklären konnte. Der Fehler mußte also in der zur Berechnung des Trägheitsmomentes herangezogenen elementaren Formel

$$J = \frac{h^2}{8\pi^2 B}$$

liegen[1]).

Ganz ähnliche Schwierigkeiten zeigten sich bei den Spektren der Methylhalide. Das richtige Modell für dieselben ist ein symmetrischer Kreisel. Wir müssen uns aber daran erinnern, daß die Umdrehung der drei leichten H-Atome um die Kohlenstoffhalogenachse viel rascher erfolgt, als die Bewegung dieser Achse. Folglich können wir in erster Näherung die Kohlenstoffhalogenachse im Raume festgehalten denken. In dieser Weise erhalten wir einen Rotator, für den die Theorie wiederum ultrarote Banden mit äquidistanten Linien voraussagt[2]). Der einzige Unterschied gegenüber dem Methan ist, daß diesmal kein Q-Zweig auftreten darf. Dies ist nun in einer schönen Arbeit von Bennett und Meyer[3]) tatsächlich gefunden worden. Aber wieder tritt dieselbe Schwierigkeit auf wie bei dem Methan. Man bekommt für das Trägheitsmoment um die Figurenachse verschiedene Werte, wenn man von verschiedenen ultraroten Banden ausgeht.

Schon Bennett und Meyer erraten den richtigen Grund für diese Erscheinungen: es muß an der Wechselwirkung von Schwingung und Rotation liegen. Wir wollen diesen Gedanken näher verfolgen und es wird sich zeigen, daß man auf diesem Wege die oben erwähnten Tatsachen verstehen kann. Es zeigt sich nämlich, daß in allen in Frage kommenden Fällen die Oszillation einen mittleren Drehimpuls besitzt und wenn man diesen mit der Rotation koppelt, bekommt man dieselbe Rotationsstruktur, wie nach der bisherigen Theorie des Rotators um eine feste Achse bzw. des Kugelkreisels, nur sind die Linienabstände um einen über die ganze Bande konstanten Faktor verändert. Die Rotationsstruktur wird meistens ähnlich zusammengedrängt, selten auseinandergezogen. In dieser Weise wird dann das falsche, in der Regel zu große, Trägheitsmoment vorgetäuscht[4]).

---

[1]) B ist die Energie, die dem halben Linienabstand entspricht.

[2]) Die einzelnen Linien müssen dabei noch wegen der Präzession der Kohlenstoff-Halogen-Achse eine Feinstruktur haben.

[3]) N. H. Bennett u. C. F. Meyer, Phys. Rev. **32**, 888, 1927.

[4]) Diese einfachen Regeln gelten nur für den Fall, wenn der eine der beiden kombinierenden Oszillationszustände unentartet ist. (Sie gelten also insbesondere für die ultraroten Absorptionsbanden.) Die Verallgemeinerung für den Fall, wo beide Zustände entartet sind, sowie die Wechselwirkung von Oszillation und Rotation beim Ramaneffekt sollen in einer späteren Arbeit behandelt werden.

Ein Punkt soll an dieser Stelle noch hervorgehoben werden. Das Trägheitsmoment, welches man aus der elementaren Formel herleitet, wird um so genauer stimmen, je größer die Anisotropie der betreffenden entarteten Schwingung ist. Wenn hingegen die Schwingung isotrop ist, und insbesondere, wenn sie rein harmonisch ist, so verschwindet die Rotationsstruktur vollständig und die ganze Bande wird in eine Linie zusammengedrängt. Auf diese Weise kann man von der Rotationsstruktur Rückschlüsse auf die Anisotropie der Oszillation ziehen. Diese Anisotropie ist in allen untersuchten Fällen, also bei den aktiven entarteten Schwingungen des Methans und der Methylhalide, sehr groß. Das ist insofern nicht erstaunlich, da an all diesen Schwingungen H-Atome beteiligt sind, die wegen ihrer kleinen Masse große Amplituden haben müssen, weshalb dann starke Abweichungen vom harmonischen Kraftgesetz natürlich erscheinen. Infolgedessen glauben wir, daß man bei entarteten Schwingungen, an welchen sich H-Teilchen wesentlich beteiligen, nicht mit harmonischen Kräften rechnen darf und man mit dem Begriff der Oberschwingung und Kombinationsschwingung möglichst nicht oder nur mit der größten Vorsicht operieren sollte.

Zum Schluß wollen wir noch die gemessenen Linienabstände bei Methan und den Methylhaliden zusammenstellen.

Tabelle 1.

CH_4	5,4		9,8
	B	D	G
CH_3F	5,65	11,5	7,5
CH_3Cl	6,95	12,0	8,2
CH_3Br	7,42	11,9	9,0
CH_3J	7,70	11,8	9,0

B, *D*, *G* bezeichnen hier die analogen Banden der Methylhalide nach Bennett und Meyer. Die Serien *B* und *G* konvergieren mit abnehmendem Atomgewicht des Halogenatoms zu den ebenfalls angeführten 7,7 μ- bzw. 3,3 μ-Banden des Methans. Die angegebenen Linienabstände sind in cm^{-1} zu verstehen.

Bei NH_3 wären ähnliche Effekte zu erwarten, aber hier ist nur eine $\perp$-Bande bei 1,96 μ von Barker[1]) analysiert worden.

[1]) E. F. Barker, Phys. Rev. **33**, 684, 1929.

§ 1. Wir sahen in der Einleitung, daß die elementare Formel $J = \frac{h^2}{8\pi^2 B}$ in einigen Fällen nicht geeignet ist, um das Trägheitsmoment aus dem Linienabstand zu berechnen. Diese Formel folgt aber unmittelbar aus der Energieformel des Rotators um eine feste Achse

$$E = \frac{h^2 m^2}{8\pi^2 J} = B m^2 \tag{1a}$$

bzw. des Kugelkreisels

$$E = \frac{h^2 j(j+1)}{8\pi^2 J} = B j(j+1). \tag{1b}$$

Wir müssen also diese Formeln abändern und überlegen, welchen Forderungen die neuen Formeln zu genügen haben.

Erstens müssen sie noch eine Konstante enthalten, die bei verschiedenen Banden verschiedene Werte annehmen und so bei gleichbleibendem Trägheitsmoment verschiedene Linienabstände hervorbringen kann. Zweitens muß die neue Formel, genau wie die alte, zu äquidistantem Linienabstand führen. Diesen Forderungen genügen wir am einfachsten mit folgendem Ansatz:

$$E = Bm^2 - Cm \tag{2a}$$

bzw.

$$E = Bj(j+1) - Cj, \tag{2b}$$

wo C in jedem Schwingungszustand einen anderen Wert haben kann. In der Tat wird für eine Rotationsschwingungsbande, bei welcher im Anfangszustand C den Wert C_g, im Endzustand den Wert C_a hat[1]) und welche aus den Linien $m \to m+1$ bzw. $j \to j+1$[2]) besteht, der Linienabstand den konstanten Wert

$$2B - (C_a - C_g) \tag{3}$$

haben. Nach unserer Annahme hat $C_a - C_g$ für jede Bande einen anderen Wert. Dieses Ergebnis entspricht also den Forderungen, die wir gestellt haben.

Wir müssen nun untersuchen, was das Korrektionsglied Cm, das wir als eine Störungsenergie auffassen können, für eine physikalische Bedeutung hat. Die Symmetrie zwischen m und $-m$ geht offenbar ver-

---

[1]) Die Indizes a und g sollen den angeregten und den Grundzustand bezeichnen.

[2]) Freilich sind die Verhältnisse komplizierter, denn es können auch Übergänge $j \to j$ und $j \to j-1$ vorkommen. Auf diese Frage kommen wir in der ausführlichen Diskussion zurück.

loren, Rechts- und Linksrotation sind nicht mehr gleichberechtigt. Das kann z. B. der Fall sein, wenn es sich um eine entartete Schwingung handelt. In der Tat gehören sämtliche Banden des Methans und der Methylhalide, die in Frage kommen, zu entarteten Schwingungen. In diesen Fällen kann nämlich die Entartung durch die Rotation aufgehoben werden und es entstehen „zirkulare" Schwingungen, die einen Drehsinn auszeichnen[1]).

§ 2. Wir machen uns nun ein einfaches ebenes Modell und untersuchen daran die Wechselwirkung zwischen Oszillation und Rotation. Es wird sich dann zeigen, daß die Resultate, die wir dabei erhalten, auf die Methylhalide leicht zu übertragen sind.

Es sollen drei H-Atome in den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks liegen. In dem Mittelpunkt desselben ist die Ruhelage eines C-Atoms. Um das Rechnen mit Normalkoordinaten zu vermeiden (auf das es uns hier nicht ankommt) nehmen wir an, daß das H-Dreieck starr ist und nur das C-Atom soll relativ zum Dreieck beweglich sein. Das ganze System soll sich nur in einer Ebene bewegen können. Die Kräfte, die das C-Atom an den Mittelpunkt des Dreiecks binden, müssen natürlich selbst die Symmetrieeigenschaften des gleichseitigen Dreiecks haben, im übrigen können sie aber anharmonisch und anisotrop sein.

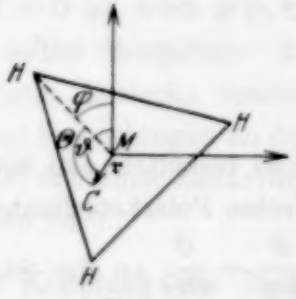


Fig. 1.

Wir denken uns die Schwerpunktsbewegung des Systems schon abseparіert. Dann wird das System beschrieben durch den Vektor $\mathfrak{r}$, der den Mittelpunkt des H-Dreiecks mit dem C-Atom verbindet und den Winkel φ, der die Drehung des H-Dreiecks um seinen Mittelunkt gegenüber einem raumfesten Koordinatensystem angibt (Fig. 1). Die Polarkoordinaten von $\mathfrak{r}$ in einem ebenfalls raumfesten Koordinatensystem sollen mit r und ϑ bezeichnet werden. M ist der Mittelpunkt des Dreiecks.

Die kinetische Energie des Systems besteht aus der kinetischen Energie des C-Atoms und aus der des H-Dreiecks. Letztere besteht aus der Energie

[1]) Man könnte noch annehmen, daß die Auszeichnung eines Drehsinns durch den Elektronendrehimpuls geschieht. Dies würde zu komplizierteren Verhältnissen führen (im allgemeinen zu nicht äquidistanten Linien). Wir hoffen, darauf in einer anderen Arbeit zurückzukommen. Außerdem scheint es uns, daß eine solche Annahme in den hier untersuchten Fällen schon deswegen nicht in Frage kommt, weil in den ultraroten Banden kein Elektronenübergang stattfindet und es überhaupt unwahrscheinlich erscheint, daß im Grundzustand, z. B. des Methans, ein Elektronendrehimpuls vorhanden sein sollte.

der Translation des Dreiecks und aus seiner Rotation um den Mittelpunkt M. Da wir die Schwerpunktsbewegung schon abseparіert haben, kommt von der kinetischen Energie nur die relative Bewegung des C-Atoms zum Dreiecksmittelpunkt und die Rotation des Dreiecks um seinen Mittelpunkt in Betracht.

Die Schrödingergleichung wird also lauten:

$$\left\{\frac{1}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial \vartheta^2}\right)+\frac{1}{2J}\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}+\frac{4\pi^2}{h^2}[E-U(r,\vartheta-\varphi)]\right\}\psi=0, \quad (4)$$

wo μ die reduzierte Masse bedeutet. Wenn wir die Masse des H-Atoms mit m, die Masse des C-Atoms mit M bezeichnen, so gilt

$$\mu=\frac{3mM}{3m+M}.$$

J ist das Trägheitsmoment des Dreiecks um seinen Mittelpunkt.

Da U nur von der Differenz von ϑ und φ abhängt, ist es zweckmäßig, $\vartheta-\varphi$ als neue Koordinate einzuführen. Wir machen also die Substitution

$$\left.\begin{aligned}\vartheta-\varphi&=\Theta,\\ \varphi&=\varphi.\end{aligned}\right\} \quad (5)$$

Das bedeutet, daß wir für den Vektor $\mathfrak{r}$ die körperfesten statt der raumfesten Polarkoordinaten einführen (siehe Fig. 1). Es wird nun der Operator $\frac{\partial}{\partial\varphi}-\frac{\partial}{\partial\Theta}$ an der Stelle von $\frac{\partial}{\partial\varphi}$ stehen. Die transformierte Gleichung heißt also

$$\left\{\frac{1}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial\Theta^2}\right)\right.$$
$$\left.+\frac{1}{2J}\frac{\partial^2}{\partial\Theta^2}+\frac{1}{2J}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}-\frac{1}{J}\frac{\partial^2}{\partial\Theta\,\partial\varphi}+\frac{4\pi^2}{h^2}[E-U(r,\Theta)]\right\}\psi=0. \quad (6)$$

Das Glied, welches die erwartete Auszeichnung des Drehsinns bewirkt, ist offenbar $-\frac{1}{J}\frac{\partial^2}{\partial\Theta\,\partial\varphi}$. Da sich seine Größenordnung zur Gesamtenergie wie Rotationsenergie zur Oszillationsenergie verhält, dürfen wir es als Störung betrachten. Die übrigen Glieder von (6) geben die ungestörte Gleichung. Ihre Lösung sei

$$w(r,\Theta)\,e^{im\varphi}. \quad (7)$$

Die ungestörte Energie wird dann

$$E_0 = E' + \frac{h^2 m^2}{8\pi^2 J}, \tag{8}$$

wobei E', abgesehen von dem kleinen Glied $\frac{1}{2J}\frac{\partial^2}{\partial \Theta^2}$ die Oszillationsenergie bedeutet. In der Tat gehört es zur Oszillation des C-Atoms mit reduzierter Masse im Potential U.

Die Lösung (7) ist für $m \neq 0$ wegen der Gleichberechtigung von m und $-m$ doppelt entartet. Wenn U von Θ nicht abhängen würde, so hätte w die Form

$$w(r, \Theta) = u(r)\, e^{i\lambda\Theta} \tag{9}$$

und dies wäre für $\lambda \neq 0$ ebenfalls doppelt entartet. Wenn U nicht bei jeder Drehung invariant bleibt, sondern nur bei den Drehungen um $2\pi/3$, so wird w nicht mehr die Form (9) haben, aber es wird noch immer die Transformationseigenschaft besitzen

$$w\left(r, \Theta + \frac{2\pi}{3}\right) = w(r, \Theta)\, e^{\frac{2\pi i}{3} l}, \tag{10}$$

wo l nur mod 3 definiert ist[1]). Wenn insbesondere $l = 0$ ist, wird $w(r, \Theta)$ bei der Ausübung der Symmetrieoperation in sich selbst übergehen. Da nun U die Symmetrieeigenschaften des gleichseitigen Dreiecks besitzt, also außer gegen Drehungen um $2\pi/3$ auch gegenüber Spiegelungen an den Mittellinien invariant ist, so wird für $l \neq 0$ die bei (9) erwähnte Entartung bestehen bleiben, während sie für $l = 0$ aufgespalten ist[2]).

Das Störungsglied $\frac{1}{J}\frac{\partial^2}{\partial\Theta\,\partial\varphi}$ bewirkt nun die Kopplung des Drehsinns in φ und in Θ. Die für $m \neq 0$, $l \neq 0$ bestehende vierfache Entartung wird also in zwei doppelte Entartungen aufgespalten, mit m, l; $-m, -l$; einerseits und $m, -l$; $-m, l$ andererseits. Wir wollen mit

---

[1]) Die Quantenzahl λ (welche nicht nur mod 3 definiert ist) dürfte höchstens für die Fälle eine Bedeutung behalten, wenn die Abweichung von der Isotropie gering ist.

[2]) Wenn die Spiegelungssymmetrie an den Mittellinien nicht bestehen würde, so würden keine notwendigen Entartungen auftreten. Diese Verhältnisse kann man übrigens mit Hilfe der Gruppentheorie ganz einfach übersehen. Die Gruppe der Drehungen um eine dreizählige Achse mit durch die Achse gehenden Spiegelebenen hat nämlich ein- und zweireihige Darstellungen, während die Gruppe ohne Spiegelungen nur einreihige Darstellungen hat. Im Falle einer reellen Hamiltonfunktion treten übrigens auch ohne Spiegelungssymmetrie Entartungen auf. Auf die Diskussion dieser Entartung kommen wir noch im Anhang zurück.

w_l, w_{-l} die Eigenfunktionen bezeichnen, die zum positiven bzw. negativen l gehören. Die Diagonalglieder[1]) der Störungsenergie lauten dann[2])

$$\frac{h^2}{4\pi^2 J}\iiint w^*_{\pm l}\, e^{-im\varphi}\,\frac{\partial^2}{\partial\Theta\,\partial\varphi}\, w_{\pm l}\, e^{im\varphi}\, r\,dr\,d\varphi\,d\Theta$$

$$= \frac{im h^2}{4\pi^2 J}\iint w^*_{\pm l}\,\frac{\partial}{\partial\Theta}\, w_{\pm l}\, r\,dr\,d\Theta = -\frac{m h^2 \overline{M}_{\pm l}}{4\pi^2 J}. \qquad (11)$$

Wir sehen, daß $\overline{M}_{\pm l}$ der mittlere Drehimpuls der Oszillation ist in den Einheiten $h/2\pi$ gemessen. Es ist $\overline{M}_{+l} = -\overline{M}_{-l}$[3]). Wir kommen so zur Formel (2a), wobei

$$C_{\pm l} = \frac{h^2}{4\pi^2 J}\,\overline{M}_{\pm l} = 2B\,\overline{M}_{\pm l} \qquad (12)$$

ist.

Wir wollen jetzt die Übergangswahrscheinlichkeiten untersuchen. Das elektrische Moment sei $\mathfrak{P}$. Die Übergangswahrscheinlichkeit für den Übergang $m_g \to m_a$, $l_g \to l_a$ ist

$$\iiint w^*_{l_g}\, e^{-im_g\varphi}\,\mathfrak{P}\, w_{l_a}\, e^{im_a\varphi}\, r\,dr\,d\varphi\,d\Theta. \qquad (13)$$

Die Transformation $\varphi = \varphi' + \frac{2\pi}{3}$, $\Theta = \Theta' - \frac{2\pi}{3}$ läßt $\mathfrak{P}$ offenbar invariant, sie dreht ja nur das Dreieck um $\frac{2\pi}{3}$ und läßt den Ort des C-Atoms unverändert. Da das Integral bei dieser Transformation invariant bleiben muß, erhalten wir wegen (7) und (10)

Daraus folgt $$e^{\frac{2\pi i}{3}(m_a - m_g + l_a - l_g)} = 1.$$

$$\Delta m = \Delta l. \qquad (14)$$

Ferner sieht man aus (13), daß wir je nachdem, ob $\mathfrak{P}$ die φ-Abhängigkeit $e^{\pm i\varphi}$ hat, oder von φ nicht abhängt, $\Delta m = \pm 1$ bzw. $\Delta m = 0$ erhalten. Ersteres ist also der Fall, wenn $\mathfrak{P}$ in der Ebene des H-Dreiecks liegt, letzteres, wenn $\mathfrak{P}$ dazu senkrecht steht. Dies entspricht den $\perp$ bzw. $\|$-Banden der Methylhalide bei Bennett und Meyer[4]). Der zweite Fall kann bei unserem Modell nicht vorkommen. Dies ist ein Punkt, worin

---

[1]) Das nicht-diagonale Glied

$$\frac{h^2}{4\pi^2 J}\iiint w^*_{+l}\, e^{-im\varphi}\,\frac{\partial^2}{\partial\varphi\,\partial\Theta}\, w_{-l}\, e^{im\varphi}\, r\,dr\,d\varphi\,d\Theta$$

muß aus Symmetriegründen verschwinden.

[2]) In der entsprechenden Formel in der vorläufigen Mitteilung fehlt ein Faktor i.

[3]) Daraus folgt auch schon, daß für $l = 0$ auch $\overline{M}$ verschwindet.

[4]) l. c.

es den Methylhaliden gegenüber vereinfacht ist. Das spielt aber insofern keine Rolle, da die Erscheinung, die wir erklären wollen, nur für die $\perp$-Banden charakteristisch ist.

Wir werden in dieser Arbeit bloß Übergänge betrachten, bei denen der eine Zustand unentartet ist[1]). Bei diesem ist $l_g = 0$, $\overline{M}_l = 0$. Im entarteten Zustand ist der mittlere Drehimpuls der Oszillation $\overline{M}_l = \overline{M}_a$ bzw. $\overline{M}_{-l} = -\overline{M}_a$. Von vornherein müßte man folgende Möglichkeiten berücksichtigen:

$$\left.\begin{array}{l} \text{I. } \Delta m = 1, \quad \Delta l = 1 \quad \text{oder} \quad \Delta m = -1, \ \Delta l = -1, \\ \text{II. } \Delta m = +1, \ \Delta l = -1 \quad \text{oder} \quad \Delta m = -1, \ \Delta l = +1. \end{array}\right\} \tag{15}$$

Nach (2a) und (12) führt nun I. zum Linienabstand

$$2B(1 - \overline{M}_a) \tag{16a}$$

und II. zu

$$2B(1 + \overline{M}_a). \tag{16b}$$

Nach (14) ist aber II. verboten und die Banden werden den Linienabstand (16a) haben.

Der Linienabstand wird also von $\overline{M}_a$ mitbestimmt, der seinerseits von der Winkelabhängigkeit des Potentials U, also von der Stärke der Kopplung zwischen Oszillation und Rotation abhängt.

Betrachten wir den Grenzfall, daß diese Kopplung gleich 0 ist. Das Potential ist von Θ unabhängig. Dann hat w die Form

$$w(r, \Theta) = u(r)\, e^{i\lambda\varphi} \tag{9}$$

mit ganzzahligem λ. Der Drehimpuls der Oszillation ist $\overline{M}_\lambda = \lambda$. Die Auswahlregel verschärft sich jetzt zu

$$\Delta m = \Delta\lambda. \tag{14a}$$

Im Falle von Absorption haben wir also für $\Delta m = 1$[2])

$$\lambda_g = M_g = 0, \qquad \lambda_a = \overline{M}_a = 1.$$

Aus (16a) ergibt sich also der Linienabstand 0, die ganze Bande wird zu einer Linie zusammengedrängt. Das war auch zu erwarten, denn in diesem Falle der vollständigen Entkopplung können wir unser Modell als aus zwei unabhängigen Teilen bestehend denken. Erstens ein Oszillator (das C-Atom), der isotrop zu seiner Ruhelage gebunden ist, und zweitens das H-Dreieck,

[1]) Dies ist insbesondere bei Absorption der Fall. Diese Einschränkung bringt natürlich für den Rotator um eine feste Achse keine wesentliche Vereinfachung, sondern nur beim Kugelkreisel.

[2]) Wir sahen, daß $\Delta m = -1$ nichts Neues gibt.

das kein elektrisches Moment besitzt und dessen Rotation also im Spektrum nicht in Erscheinung treten kann.

Den entgegengesetzten Grenzfall der unendlich starken Kopplung können wir etwa folgendermaßen realisiert denken. Das Potential sei überall unendlich, außer in einem Winkelbereich um $\Theta = 0$, $\frac{2\pi}{3}$, $\frac{4\pi}{3}$. Es ist dann anschaulich klar, daß $\overline{M}$, der mittlere Drehimpuls der Oszillation, verschwindet. Der quantenmechanische Beweis erfolgt folgendermaßen. Auf den Radien, wo U unendlich ist, verschwindet die Eigenfunktion. Durch diese Radien kann also kein Strom fließen. Nach dem Divergenzsatz ist aber dann der Kreisstrom und der mit ihm proportionale Drehimpuls gleich Null. Klassisch bedeutet das, daß das C-Atom etwa um die Lage $\Theta = 0$ herum pendelt und sein mittlerer Drehimpuls folglich verschwindet.

Wegen $\overline{M} = 0$ erreicht jetzt der Linienabstand die nach der elementaren Formel erwartete volle Größe $2B$. Das ist auch deswegen klar, weil wir jetzt einen starren Rotator mit eingebautem elektrischen Moment vor uns haben.

§ 3. Wir sahen, daß durch die Anisotropie von U, die ihrerseits durch die Anharmonizität der zwischen den C- und H-Atomen wirkenden Kräfte verursacht wird, der Linienabstand in den Rotationsschwingungsbanden mitbestimmt ist. Insbesondere fanden wir, daß der Linienabstand für fehlende Anisotropie den Wert 0 hat und für unendlich starke Anisotropie die aus der Größe des Trägheitsmoments zu erwartende Größe $2B$ erreicht. Es ist nun naheliegend, aus dem experimentell gefundenen Linienabstand und der wahrscheinlichen Größe des Trägheitsmoments auf die Anharmonizität der Kräfte Rückschlüsse zu ziehen.

Das Trägheitsmoment der Methylhalide, bezogen auf die Figurenachse, glauben wir auf etwa $5 \cdot 10^{-40}$ g · cm² schätzen zu können[1]). Dies folgt erstens aus dem Vergleich mit dem bekannten C—H-Abstand im unstabilen CH-Molekül. Da beträgt der C—H-Abstand 1,2 Å und es ist wahrscheinlich, daß dieser Abstand bei den Methylhaliden etwas kleiner ist. Außerdem machen wir die Annahme, daß die C—H-Verbindungslinien ziemlich stumpfe Winkel miteinander bilden.

Unser Modell legt es uns außerdem nahe, daß in den meisten Fällen $\overline{M}_a$ zwischen 0 und 1 liegt. Deswegen bekommen wir aus den Banden ein zu

[1]) Das würde nach der elementaren Formel einen Linienabstand von etwa 11 cm^{-1} geben.

großes Trägheitsmoment und wir glauben, daß höchstens die *D*-Serie von Bennett und Meyer die richtige Größe zeigt, oder diese sogar unterschreitet. Freilich gibt diese Überlegung keine scharfe untere Grenze für das Trägheitsmoment. $\overline{M}_a$ kann nämlich auch negativ sein.

Natürlich kann man nicht sicher wissen, ob die C—H-Verbindungslinien nicht dennoch einen spitzen Winkel miteinander bilden. Es ist aber wahrscheinlich, daß das kleine Trägheitsmoment der Methylhalide nicht sehr stark vom Trägheitsmoment des Methans abweicht, und beim Methan haben wir im Vergleich von Ultrarot und Ramanspektrum eine Methode, das Trägheitsmoment zu bestimmen. Wie in einer späteren Arbeit gezeigt werden soll, ist das Trägheitsmoment des Methans $5{,}3 \cdot 10^{-40}\,\mathrm{g \cdot cm^2}$. Dies scheint uns das beste Argument dafür zu sein, daß das Trägheitsmoment der Methylhalide auch in der Gegend von $5 \cdot 10^{-40}\,\mathrm{g \cdot cm^2}$ liegt.

Es ist noch möglich, aus Intensitätsverhältnissen auf die Größe des Trägheitsmoments zu schließen. Nur sind die Messungen hier zu ungenau, um mehr als größenordnungsmäßige Schlüsse ziehen zu können. Hier wäre es am einfachsten, die Intensitätsverhältnisse in den *P*- und *R*-Zweigen zu untersuchen, d. h. nachzusehen, wie stark die Intensität bei dem Rotator um eine feste Achse mit wachsendem m abfällt, bzw. bei welchem Wert von j das Maximum der Intensität im Falle des Kugelkreisels liegt. Es sei hier bemerkt, daß dieser Wert von m bzw. j bei Absorptionsbanden derselbe ist, als der, den man aus der alten Formel berechnen würde, da in diese Intensitätsformel nur die Rotationsenergie des Grundzustandes eingeht und diese in der hier betrachteten Näherung ungeändert bleibt[1]). Außerdem wäre es möglich, bei den Parallelbanden der Methylhalide aus dem Verhältnis der Gesamtintensität des *Q*-Zweiges zu der Gesamtintensität der *P*- und *R*-Zweige mit Hilfe der Rademacher-Reicheschen[2]) Intensitätsformeln Rückschlüsse auf das Verhältnis der beiden Trägheitsmomente zu ziehen. Wie erwähnt, geben diese Überlegungen, so lange genauere Messungen nicht vorliegen, nur ein größenordnungsmäßiges Ergebnis, jedenfalls stehen sie mit dem Wert $5 \cdot 10^{-40}$ nicht in Widerspruch. Wir wollen diesen auch nicht für gesichert halten. Unsere weiteren Schlüsse

[1]) Die Aufspaltung der Bjerrumschen Doppelbande wird sich natürlich ändern, da wohl die Liniennummer, bei der das Maximum liegt, nicht aber der Linienabstand unverändert bleibt. Es scheint, daß auf diesem Wege möglich sein wird, die Kopplung von Rotation und Oszillation auch in solchen Fällen wenigstens qualitativ zu untersuchen, wo wegen dem größeren Trägheitsmoment die Auflösung der Rotationsstruktur nicht gelingt.

[2]) H. Rademacher u. F. Reiche, ZS. f. Phys. **41**, 453, 1927.

würden sogar dann ungeändert bleiben, wenn der hier angegebene Wert um 30 % oder etwas mehr falsch wäre.

Wir sehen also, daß die Banden der Methylhalide Linienabstände aufweisen, die der vermutlichen Größe von $2B$ manchmal ziemlich nahe kommen und niemals kleiner sind, als etwa 40 % derselben. Jedenfalls gibt es hier also Schwingungstypen, bei denen die Anisotropie entschieden als stark zu bezeichnen ist. Es bleibt nun abzuschätzen, wie groß die anharmonischen Glieder in U anzusetzen sind, um so eine große Kopplung zwischen Rotation und Oszillation zu erzeugen und wie groß die Störung ist, die dadurch in der Oszillationsfrequenz verursacht wird.

Setzen wir

$$U = a r^2 + \alpha S(r, \Theta),$$

wo a eine positive Konstante und α ein kleiner Entwicklungsparameter ist. Im harmonischen Falle ($\alpha = 0$) ist bei Absorption $\lambda_g = 0$, $\overline{M}_g = 0$, $\lambda_a = 1$, $\overline{M}_a = 1$. Wenn $\alpha \neq 0$ ist, bleibt natürlich $\overline{M}_g = 0$, $\overline{M}_a$ wird aber von 1 verschieden. Im Anhang werden wir die Formel

$$\left| \frac{1 - \overline{M}_a}{2} \right| \leqq \left| \frac{\varepsilon''}{h \nu_0} \right|$$

beweisen[1]), wobei ε'' die Störung zweiter Ordnung in der Energie und ν_0 die Eigenfrequenz des Oszillators ist. Die anharmonischen Glieder des Potentials haben also Störungen zweiter Ordnung in der Schwingungsfrequenz zur Folge, die mit diesen Frequenzen selbst vergleichbar sind. Übrigens wird die Störung erster Ordnung möglicherweise noch größer sein, so daß wir die Berechtigung des Näherungsverfahrens sogar dann bezweifeln müßten, wenn $1 - \overline{M}_a$ kleiner wäre, als wie wir es tatsächlich gefunden haben. Darum glauben wir, daß man bei einer Schwingung, wo mehrere H-Teilchen wesentlich beteiligt sind, sehr vorsichtig sein muß mit den Oberschwingungen und bei der Separation in Normalkoordinaten.

§ 4. Wir untersuchen jetzt die Verhältnisse bei Methan und konstruieren ein einfaches Modell, ähnlich wie wir es bei den Methylhaliden gemacht haben.

In den Ecken eines regulären Tetraeders mögen vier H-Atome liegen, die starr miteinander verbunden sind. Im Mittelpunkt des Tetraeders sei die Ruhelage eines C-Atoms, das sich im Felde der H-Teilchen bewegt.

---

[1]) Daß diese Abschätzung so einfach ist, liegt natürlich daran, daß wir ein so schematisches Modell gewählt haben.

Als Achsen eines rechtwinkligen Koordinatensystems x_1, x_2, x_3 führen wir die drei zweizähligen Achsen des Tetraeders ein. Wir betrachten nun den Übergang dieses Systems von dem unentarteten Grundzustand in einen dreifach entarteten angeregten Zustand. Wir werden als ψ_1, ψ_2, ψ_3 diejenigen Eigenfunktionen wählen, welche der Oszillation des C-Atoms in der x_1, x_2, x_3-Richtung entsprechen[1]). Wir haben dann ganz ähnliche Verhältnisse, wie bei den Absorptionsbanden des Methans. Die Gesamteigenfunktion des Methans im Grundzustand wird nämlich (da die Elektroneneigenfunktion höchstwahrscheinlich nicht entartet ist) unentartet sein und nach den Untersuchungen von Wigner[2]) kann dieser nur mit einem dreifach entarteten Zustand kombinieren.

Die Schrödingergleichung, welche der Gleichung (6) in § 2 analog ist, wird lauten:

$$\left\{\frac{1}{2\mu}\Delta_C + \frac{1}{2J}\sum_{i=1}^{3}(Q_i - M_i)^2 + \frac{h^2}{4\pi^2}(E - U)\right\}\psi = 0, \qquad (17)$$

$\frac{1}{2\mu}\Delta_C$ entspricht dabei der kinetischen Energie der relativen Bewegung des C-Atoms zum H-Tetraeder. Wenn wir Δ_C als Differentialoperator schreiben, kommen nur Differentiationen nach den Relativkoordinaten vor. μ ist die reduzierte Masse.

$\frac{1}{2J}\sum_{i=1}^{3}(Q_i - M_i)^2$ entspricht der Rotationsenergie des Tetraeders. J ist das Trägheitsmoment des Tetraeders, Q_i ist der Operator, welcher dem Gesamtdrehimpuls um die körperfeste x_i-Achse entspricht. M_i entspricht dem Drehimpuls der Oszillation um die i-te Achse. Der Ausdruck ist dem von O. Klein[3]) für den asymmetrischen Kreisel gebrauchten

---

[1]) Man kann die Eigenfunktionen ohne anschauliche Hilfsmittel auch dadurch charakterisieren, daß sich ψ_k bei einer Umdrehung um 180° um die i-te Achse mit $+1$ oder -1 multipliziert, je nachdem, ob $i = k$ oder $i \neq k$ ist. Man kann sich dann überlegen, daß ψ_k durch diese Bedingung eindeutig festgelegt ist, und daraus folgt auch, daß ψ_k reell ist.

[2]) Gött. Nachr. 1930, S. 133. Bei Wigner treten allerdings *zwei* einfach entartete ($D^{(1)}$, $D^{(5)}$)- und *zwei* dreifach entartete ($D^{(3)}$, $D^{(4)}$)-Zustände auf, die sich bloß bei Spiegelungen verschieden verhalten. In unserem Modell und wahrscheinlich auch bei dem Methan, besitzt der Grundzustand die Darstellungseigenschaft $D^{(1)}$ und folglich kombiniert er nur mit $D^{(3)}$. Es würde keine wesentliche Änderung in den Überlegungen erfordern, wenn der Grundzustand zur Darstellungseigenschaft $D^{(5)}$ und der angeregte Zustand zu $D^{(4)}$ gehören würde, da $D^{(3)} \times D^{(5)} = D^{(4)}$ ist. Man sieht leicht, daß unsere weiteren Überlegungen im wesentlichen nur die Symmetrieeigenschaften des Modells ausnutzen und folglich sind sie auf das Methan ohne weiteres anwendbar.

[3]) O. Klein, ZS. f. Phys. **58**, 730, 1929.

Ausdruck $\sum_{i=1}^{3} \frac{Q_i^2}{2J_i}$ analog. Nur müssen wir zur Berechnung der Rotationsenergie nicht den Gesamtdrehimpuls benutzen, sondern nur den Drehimpuls des Tetraeders. Wir müssen also von dem Gesamtdrehimpuls den Drehimpuls der Oszillation abziehen [1]).

Wir können nun wieder Störungsrechnung treiben. Da M_i und Q_i vertauschbar [2]) sind, können wir (17) in der Form schreiben:

$$\left\{\frac{1}{2\mu}\Delta_c + \frac{1}{2J}\sum_{i=1}^{3} M_i^2 + \frac{1}{2J}\sum_{i=1}^{3} Q_i^2 - \frac{1}{J}\sum_{i=1}^{3} M_i Q_i + \frac{h^2}{4\pi^2}(E-U)\right\}\psi = 0. \tag{17a}$$

Wir betrachten wieder das Glied

$$-\frac{1}{J}\sum_{i=1}^{3} M_i Q_i \tag{18}$$

als Störung. Die ungestörte Energie ist dann

$$E_0 = E' + \frac{h^2}{8\pi^2 J} j(j+1). \tag{19}$$

Dabei ist E' ein Eigenwert des Operators

$$\frac{1}{2\mu}\Delta_c + \frac{1}{2J}\sum_{i=1}^{3} M_i^2 - \frac{4\pi^2}{h^2} U. \tag{20}$$

Wir sehen also wieder, daß E', abgesehen vom kleinen Glied $\frac{1}{2J}\sum_{i=1}^{3} M_i^2$, die Oszillationsenergie ist. Da (20) tetraedersymmetrisch ist, sind die zugehörigen Eigenfunktionen einfach, zweifach oder dreifach entartet. Wir betrachten, wie schon oben erwähnt, einen Übergang von einem unentarteten Zustand in einem dreifach entarteten [3]). Unter der Wirkung des Störungsgliedes spalten die dreifach entarteten Terme auf. Wir müßten untersuchen, wie diese Aufspaltung geschieht und wie die Auswahlregeln lauten. Anstatt diese elementare, aber bei dem Tetraeder etwas umständliche Rechnung auszuführen, wollen wir einen einfachen anschaulichen Weg einschlagen. Wir untersuchen nämlich wieder die Grenzfälle der starken und schwachen Kopplung und zeigen dann, daß man die Ergebnisse für mittlere Kopplung in erster Näherung durch lineare Interpolation erhält.

---

[1]) Formel (17) wird auch bei H. B. G. Casimir, „Rotation of a rigid body in quantum mechanics", Dissertation Leiden, 1931, abgeleitet.

[2]) Das sieht man z. B. daraus, daß sie Differentiationen nach verschiedenen Koordinaten enthalten.

[3]) Es ist also der Übergang $D^{(1)} \to D^{(3)}$.

Im Falle der unendlich starken Kopplung wird der über die ungestörte Bewegung genommene Mittelwert von M_i (aus ähnlichen Gründen wie in § 2) verschwinden. Da (18) in M_i linear ist, wird die Störung erster Ordnung Null und wir erhalten die Gleichung eines Kugelkreisels. Das elektrische Moment des Oszillationsüberganges wird in dem Kugelkreisel fest sein. Wir erhalten Banden mit P-, Q- und R-Zweigen, wobei die P- und R-Zweige den normalen Linienabstand $2B$ haben.

Im anderen Grenzfall der verschwindenden Kopplung können wir das Modell aus zwei ungekoppelten Teilen zusammengesetzt denken. Erstens aus dem C-Atom, das um die Ruhelage oszilliert und zweitens dem rotierenden H-Tetraeder. Der Drehimpuls der Rotation des H-Tetraeders möge die Quantenzahl K haben. Die Energie wird also

$$E = E_{\text{osc}} + \frac{h^2}{8\pi^2 J} K(K+1). \tag{21}$$

Der Drehimpuls der Oszillation wird jetzt gequantelt sein. Wir bezeichnen seine Quantenzahl mit $\varkappa$. Im Grundzustand ist $\varkappa = 0$. Es wird dann $K = j$. Im ersten angeregten Zustand ist $\varkappa = 1$. Nach dem Vektormodell kann dann

$$j = K+1, \quad j = K, \quad j = K-1 \tag{22}$$

sein, je nachdem, ob der Drehimpuls der Oszillation die Komponente 1, 0 oder -1 in der Richtung des Rotationsdrehimpulses besitzt. Wir schreiben nun die ungestörte Energie in der Form

$$E_0 = E_{\text{osc}} + \frac{h^2}{8\pi^2 J} j(j+1) + \frac{h^2}{8\pi^2 J} \varkappa(\varkappa+1). \tag{23}$$

Das letzte Glied in (23) kommt vom Operator $\frac{1}{2J}\sum_{i=1}^{3} M^2$ in (20). Wenn wir (23) mit dem Ausdruck der gestörten Energie (21) (welcher also schon den Operator $-\frac{1}{J}\sum_{i=1}^{3} Q_i M_i$ mitberücksichtigt) vergleichen, so spaltet für $\varkappa = 1$ der entartete Zustand in drei Zustände auf, deren Eigenfunktionen wir mit ψ_+, ψ_0, ψ_- bezeichnen wollen. Für diese bekommen wir die Störungsenergie

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon_+ &= -\frac{h^2}{4\pi^2 J}(j+1) && \text{für} \quad j = K+1 \\ \varepsilon_0 &= -\frac{h^2}{4\pi^2 J} && \text{für} \quad j = K \\ \varepsilon_- &= \frac{h^2}{4\pi^2 J} j && \text{für} \quad j = K-1. \end{aligned}\right\} \tag{24}$$

Da das H-Tetraeder kein elektrisches Moment besitzt, darf sich bei einem Übergang die Quantenzahl K nicht ändern. Aus (21) sieht man dann, daß die ganze Bande aus einer einzigen Linie besteht, die natürlich der Differenz der Oszillationsenergien entspricht. Für j bleibt die Auswahlregel $\Delta j = 0, \pm 1$ natürlich bestehen. Sie entspricht dem Umstand, daß im angeregten Zustand $j = K$, $K \pm 1$ ist. Es wird dann z. B., wenn $\Delta j = +1$ ist, der untere (unentartete) Zustand nur mit ψ_+, also mit demjenigen von den oberen (entarteten) Zuständen kombinieren, bei welchen die Drehimpulse der Oszillation und Rotation parallel stehen und die Störungsenergie $\varepsilon_+ = -\frac{h^2}{4\pi^2 J}(j+1)$ beträgt. Auf diese Weise bekommen wir Auswahlregeln, die in der Tabelle 2 zusammengestellt sind:

Tabelle 2.

$j \to j+1$ $\psi_g \to \psi_+$	$j \to j$ $\psi_g \to \psi_0$	$j \to j-1$ $\psi_g \to \psi_-$

Wir wollen nun zeigen, daß, wenn sich die Kopplungskräfte zwischen C-Atom und H-Tetraeder ändern, der ganze Ausschnitt der Störungsmatrix, welcher zu einem Oszillationszustand gehört, sich nur mit einem Faktor multipliziert. Die Matrixelemente entstehen nämlich durch Integration über sämtliche Lagen des Tetraeders und eine zweite Integration über die Relativlage des C-Atoms und H-Tetraeders. Die erste Integration ergibt von den Kopplungsverhältnissen unabhängig immer dasselbe Resultat. Die zweite Integration ergibt[1])

$$\int \psi_i M_k \psi_l \, d\tau = \int \psi_i \frac{\partial}{\partial \Theta_k} \psi_l \, d\tau. \tag{25}$$

$d\tau$ ist das Volumenelement, Θ_k ist der Winkel um die körperfeste x_k-Achse. Das Integral (25) wird nur dann von Null verschieden sein, wenn i, k und l verschieden sind. Am leichtesten kann man das einsehen, wenn man sich überlegt, daß M_k eine Drehrichtung um die x_k-Achse definiert; wenn also das Integral nicht verschwinden soll, müssen auch ψ_i und ψ_l zusammen eine Drehrichtung um dieselbe Achse definieren, was nur dann möglich ist, wenn i und l von k und voneinander verschieden sind[2]). Wenn dies der Fall

[1]) Wegen der Definition von ψ_i siehe den Anfang des Paragraphen. Da ψ_i reell ist, dürfen wir für ψ_i^* einfach ψ_i setzen.

[2]) Den Beweis kann man auch folgendermaßen führen: Mit Hilfe einer partiellen Integration sieht man, daß das Matrixelement für $i = l$ verschwindet. Ferner verschwindet es für $i = k \neq l$ oder $l = k \neq i$. In diesen Fällen müßte nämlich das Integral bei einer Drehung des Koordinatensystems um 180° um die x_k-Achse sein Vorzeichen ändern.

ist, wird aber (25) stets denselben Absolutwert haben, den wir mit $|\overline{M}|$ bezeichnen wollen, nur wird sein Vorzeichen verschieden sein, je nachdem, ob x_i, x_k, x_l ein Rechtssystem oder ein Linkssystem bilden. Damit ist die Behauptung, daß die Störungsmatrix für einen gewissen Oszillationszustand bis auf einen Faktor $|\overline{M}|$ immer dieselbe bleibt, bewiesen. Daraus folgt aber, daß die Hauptachsentransformation des betrachteten Ausschnittes der Störungsmatrix von den Kopplungskräften unabhängig sein wird und daß die Störungsenergien erster Ordnung sich innerhalb eines Oszillationszustandes auch nur mit einem konstanten Faktor multiplizieren, wenn sich die Kopplungskräfte ändern. Es wird also wieder eine Aufspaltung stattfinden und die richtigen Eigenfunktionen ψ_+, ψ_0 und ψ_- werden sich aus den Eigenfunktionen ψ_i wieder so zusammensetzen, wie im vollständig entkoppelten Fall. Die Störungsenergie wird dann

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon_+ &= -\overline{M}\,\frac{h^2}{4\pi^2 J}\,(j+1), \\ \varepsilon_0 &= -\overline{M}\,\frac{h^2}{4\pi^2 J}, \\ \varepsilon_- &= \overline{M}\,\frac{h^2}{4\pi^2 J}\,j. \end{aligned}\right\} \tag{26}$$

Dabei kann man sich überlegen, daß der Proportionalitätsfaktor $\overline{M}$ die folgende Bedeutung hat: Er ist der in den Einheiten $h/2\pi$ gemessene maximale mittlere Drehimpuls, den eine zur betreffenden Oszillationsenergie gehörende Eigenfunktion in einer vorgegebenen körperfesten Richtung haben kann[1]). Wenn wir z. B. den ersten angeregten Zustand betrachten, so wird für starke Kopplung der mittlere Drehimpuls und damit auch die Störung verschwinden, während für schwache Kopplung $\overline{M} = 1$ wird und (26) in (24) übergeht.

Wir wollen nun schließlich die Übergangswahrscheinlichkeiten untersuchen und für sie ein analoges Gesetz beweisen. Wir zeigen nämlich, daß, wenn sich die Kopplungskräfte zwischen C-Atom und H-Tetraeder ändern, sich die Übergangswahrscheinlichkeiten für die ganze Bande nur mit einem konstanten Faktor multiplizieren. Genauer können wir das so ausdrücken: In der Matrix des elektrischen Moments multiplizieren sich die Elemente eines zu einem bestimmten Oszillationsübergang gehörenden

[1]) Dies sieht man, wenn man sich überlegt, daß z. B. die Eigenfunktion $1/\sqrt{2}\,(\psi_1 + i\,\psi_2)$ den maximalen Drehimpuls in der x_3-Richtung besitzt und daß der zugehörige Drehimpuls gleich dem Integral (25) ist. $\overline{M}$ ist meistens, aber nicht notwendig positiv. „Maximal" bezieht sich nur auf den Absolutwert.

Ausschnittes nur mit einem konstanten Faktor. Der Beweis verläuft dem eben ausgeführten vollständig analog. Die Intensitäten erhält man nämlich durch Integration über sämtliche Lagen des Tetraeders und eine zweite Integration über die Relativlagen des C-Atoms. Die erste Integration ist von den Kopplungskräften wieder unabhängig. Die zweite Integration ergibt

$$\int \psi_g P_k \psi_l \, d\tau, \tag{27}$$

wo P_k die k-te Komponente des elektrischen Moments $\mathfrak{P}$ ist, ψ_g ist die unentartete Eigenfunktion des Grundzustandes, ψ_l und $d\tau$ haben dieselbe Bedeutung wie in (25). Das Integral (27) wird nur dann von Null verschieden sein, wenn $k = l$ ist, was man anschaulich so sehen kann, daß ψ_l einer Oszillation in der x_l-Richtung entspricht und folglich nur in dieser ein elektrisches Moment besitzt[1]). Außerdem ist aus Symmetriegründen

$$\int \psi_g P_1 \psi_1 \, d\tau = \int \psi_g P_2 \psi_2 \, d\tau = \int \psi_g P_3 \psi_3 \, d\tau = \overline{P}. \tag{28}$$

In der Intensität wird sich also die Kopplungsstärke bloß im Faktor $|\overline{P}|^2$ bemerkbar machen, der aber über die ganze Bande konstant ist.

Wir wissen, daß (28) für keinen der beiden Grenzfälle der unendlich starken und der verschwindenden Kopplung aus Symmetriegründen verschwindet. Es folgt deshalb aus den vorhergehenden Betrachtungen, daß für beide Grenzfälle, sowie auch für die Fälle der mittleren Kopplung, dieselben Linien verboten sein werden. Es werden also die Auswahlregeln der Tabelle 2 auch im allgemeinen Kopplungsfall bestehen und wir bekommen aus (26) den Linienabstand

$$2B(1 - \overline{M}) \tag{29}$$

in den P- und R-Zweigen. Außerdem haben wir einen Q-Zweig, in dem die Lage der Linien von j unabhängig ist. Wir sehen, daß (29) bzw. (26) den Formeln (3) bzw. (2b) entsprechen. Dabei ist

$$C = 2B\overline{M}. \tag{30}$$

Wir können also unsere Ergebnisse im folgenden zusammenfassen. In dem allgemeinen Kopplungsfall erhalten wir die Lage der Bandenlinien durch lineare Interpolation[2]) aus den Grenzfällen. Wir nehmen also die Bande, die wir für unendlich starke Kopplung erhalten und welche einen

---

[1]) Daß (27) für $k \neq l$ verschwindet, sieht man auch daraus, daß es bei einer Drehung des Koordinatensystems um 180° um die x_k-Achse das Vorzeichen ändert.

[2]) Oder eventuell Extrapolation.

Linienabstand hat, wie es dem Trägheitsmoment nach der elementaren Formel entspricht. Wir erhalten daraus die Bande im allgemeinen Kopplungsfall, indem wir den Linienabstand mit einem Faktor multiplizieren, d. h. die Linien ähnlich zusammen- bzw. auseinanderziehen. Die Intensitäten müssen dabei auch mit einem Faktor multipliziert werden, der ebenfalls nur von der Kopplung abhängt, aber über die Bande konstant ist. Diese Methode, das Spektrum im allgemeinen Fall zu erhalten, könnte man etwa als ein *Ähnlichkeitsprinzip* bezeichnen.

Wir wollen noch bemerken, daß die Überlegungen nur deswegen so einfach geworden sind, weil wir einen Übergang zwischen einem einfach und einem dreifach entarteten Zustand betrachtet haben. In anderen Fällen würde nämlich die Diskussion des Grenzfalles verschwindender Kopplung kompliziert werden. Auf diese Frage kommen wir in einer späteren Arbeit zurück.

Es bleibt noch übrig, das erhaltene Prinzip auf die Methylhalide anzuwenden, statt derer wir ja bisher bloß ein ebenes Modell behandelt haben, das nur um eine raumfeste Achse drehbar war. Wir wollen aber diese Überlegungen, die ganz ähnlich, aber noch einfacher verlaufen als die vorangehenden, nicht angeben, sondern stellen hier nur die Resultate zusammen. Die Energie des symmetrischen Kreisels

$$\frac{h^2}{8\pi^2}\left[\frac{1}{J_1} j(j+1) + \left(\frac{1}{J_3} - \frac{1}{J_1}\right) m^2\right] \tag{31}$$

wird durch die Wechselwirkung zwischen Oszillation und Rotation in

$$\frac{h^2}{8\pi^2}\left[\frac{1}{J_1} j(j+1) + \left(\frac{1}{J_3} - \frac{1}{J_1}\right)(m^2 - 2\overline{M}\, m)\right] \tag{32}$$

verwandelt[1]). Dabei ist J_3 das Trägheitsmoment, bezogen auf die Figurenachse, J_1 das Trägheitsmoment, bezogen auf eine dazu senkrechte Achse, und $\overline{M}$ der mittlere Drehimpuls der Oszillation um die Figurenachse. Wie auch schon von Bennett und Meyer[2]) auseinandergesetzt wurde, gibt es bei den Methylhaliden $\parallel$- und $\perp$-Banden. Bei den $\parallel$-Banden ist das elektrische Moment der Schwingung parallel zur Figurenachse. $\overline{M}$ behält auch für den angeregten Zustand den Wert Null und (32) geht in (31) über. Bei den $\perp$-Banden steht das Moment senkrecht zur Figurenachse und $\overline{M}$

[1]) Es müßte noch das Glied $\frac{h}{8\pi^2}\left(\frac{1}{J_3} - \frac{1}{J_1}\right)\overline{M^2}$ auftreten, welches wir aber, wie auch in den oben behandelten Fällen, wegen seiner Unabhängigkeit von m und j, in die Oszillationsenergie aufnehmen können.

[2]) l. c.

wird im angeregten Zustand von Null verschieden sein. Die Banden können wir nach Bennett und Meyer aus der Überlagerung von Banden entstanden denken, die zu je einem Übergang $m \to m \pm 1$ gehören und um den Abstand $\frac{h^2}{4\pi^2}\left(\frac{1}{J_2} - \frac{1}{J_1} - \overline{M}\right)$ voneinander entfernt sind. Die einzelnen Banden bestehen aus einem starken Q-Zweig ($j \to j$) und P-, R-Zweigen ($j \to j \pm 1$), die den von der Kopplung unabhängigen Linienabstand $\frac{h^2}{4\pi^2 J_1}$ haben. Die P- und R-Zweige verwischen sich zu einem kontinuierlichen Untergrund und die unaufgelösten intensiven Q-Zweige erwecken den Eindruck von äquidistanten Linien.

Zum Schluß möchten wir Herrn Prof. Hund für fördernde Ratschläge unseren herzlichen Dank aussprechen.

Anhang.

Wir betrachten einen ebenen Oszillator mit der Schrödingergleichung

$$\left\{\frac{1}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial \Theta^2}\right) + \frac{4\pi^2}{h^2}\left[E - ar^2 - \alpha S(r, \Theta)\right]\right\} v = 0, \quad (1)$$

wo $S(r, \Theta)$ die Symmetrie des gleichseitigen Dreiecks aufweisen soll[1]). Die Lösung der ungestörten Gleichung sei

$$v_{n\lambda} = u_{n\lambda}(r)\, e^{i\lambda\Theta}, \quad (2)$$

wo n die Oszillationsquantenzahl ist. Es ist für gerades bzw. ungerades n auch λ gerade bzw. ungerade. Der entsprechende Energiewert ist $(n+1)$-fach entartet. Wegen der Anharmonizität tritt aber eine teilweise Aufspaltung ein. Schon bei kreissymmetrischer Störung spalten die Terme mit verschiedenem $|\lambda|$ auf. Bei geradem n erhalten wir also einen unentarteten Term mit $\lambda = 0$ und $n/2$ zweifach entartete. Bei ungeradem n erhalten wir bloß $(n+1)/2$ zweifach entartete. Wenn nun die Störung S bloß die Dreieckssymmetrie besitzt, tritt eine weitergehende Aufspaltung ein. Die Elemente der Störungsmatrix sind in diesem Falle

$$\iint u^*_{n\lambda_1} e^{-i\lambda_1\Theta} S u_{n\lambda_2} e^{i\lambda_2\Theta} r\, dr\, d\Theta. \quad (3)$$

Das verschwindet immer, außer wenn

$$\lambda_1 \equiv \lambda_2 \pmod 3. \quad (4)$$

[1]) Im übrigen kann es ein beliebiger Operator sein und insbesondere den Operator $\frac{1}{2J}\frac{\partial^2}{\partial \Theta^2}$ enthalten.

Da für ein gegebenes n die λ immer gerade oder immer ungerade sind, könnten wir das auf $\lambda_1 \equiv \lambda_2 \pmod 6$ verschärfen. Doch spielt das später gar keine Rolle, da die Trennung zwischen geradem und ungeradem λ schon bei der zweiten Näherung nicht möglich ist. Die richtige Linearkombination der Eigenfunktionen ist also von der Form

$$w_{nk} = \sum_\nu c^\nu_{nk} u_{n\lambda_\nu} e^{i\lambda_\nu \Theta}, \tag{5}$$

wobei λ_ν nur Werte aus einer der Serien 0, 3, 6, ... bzw. 1, 4, 7, ... bzw. 2, 5, 8, ... annimmt. Infolgedessen können wir jedem w_{nk} ein $l_{nk} \equiv \lambda_\nu \pmod 3$ zuordnen, das wieder wie in § 2 nur mod 3 definiert ist. Der Index k bezeichnet die Terme, in die die Energie E_n aufspaltet. w_{nk} bleibt eine Eigenfunktion, wenn wir die λ_ν mit $-\lambda_\nu$ vertauschen. (Bekanntlich ist $u_\lambda = u_{-\lambda}$.) Für $l_{nk} \neq 0$ bleibt also w_{nk} doppelt entartet, während für $l_{nk} = 0$ keine Entartung da ist, es hat also eine Aufspaltung stattgefunden. Die Störungsenergie in der ersten Näherung ist also

$$\varepsilon'_{nk} = \alpha \int w^*_{nk} S w_{nk} \tau \, d\tau \, d\Theta. \tag{6}$$

Die zweite Näherung ist nach der bekannten Formel

$$\begin{aligned} \varepsilon''_{nk} &= \alpha^2 \sum_{n'k'}{}' \frac{\left| \int w^*_{nk} S w_{n'k'} \tau \, d\tau \, d\Theta \right|^2}{E_n - E_{n'}} \\ &= \alpha^2 \sum_{n'k'}{}' \sum_{\nu\nu'} \frac{\left| \int c^{\nu*}_{nk} e^{-i\lambda_\nu \Theta} u^*_{n\lambda_\nu} S c^{\nu'}_{n'k'} e^{i\lambda_{\nu'}\Theta} u_{n'\lambda_{\nu'}} \tau \, d\tau \, d\Theta \right|^2}{E_n - E_{n'}}. \end{aligned} \tag{7}$$

Das Komma bei der Summe bedeutet, daß über $n' = n$ nicht zu summieren ist. Die Glieder dieser Summe verschwinden nur dann nicht, wenn $l_{nk} = l_{n'k'}$ ist.

Es soll jetzt M berechnet werden, wozu wir die gestörte Eigenfunktion erster Ordnung brauchen. Diese lautet[1])

$$\overset{(1)}{w}_{nk} = \overset{(0)}{w}_{nk} + \alpha \sum_{n'k'}{}' \frac{\int \overset{(0)}{w}{}^*_{nk} S \overset{(0)}{w}_{n'k'} \tau \, d\tau \, d\Theta}{E_n - E_{n'}} \overset{(0)}{w}_{n'k'}. \tag{8}$$

Nach Formel (11) des § 2 erhalten wir in der jetzigen Bezeichnung (die auf die Entstehung aus dem harmonischen Grenzfall hinweist)

$$\overline{M}_l = \frac{1}{i} \int \overset{(1)}{w}{}^*_{nk} \frac{\partial}{\partial \Theta} \overset{(1)}{w}_{nk} \tau \, d\tau \, d\Theta. \tag{9}$$

[1]) Wir bezeichnen mit $\overset{(1)}{w}$ bzw. $\overset{(0)}{w}$ die Eigenfunktionen in erster, bzw. in nullter Näherung. In den bisherigen Fällen bedeutet w immer die nullte Näherung.

Wir betrachten jetzt den Fall der Absorption. Es ist offenbar $\overline{M}_g = 0$. $\overline{M}_a$ berechnen wir aus Formel (9)

$$\overline{M}_a = \frac{1}{i}\int\left[\overset{(0)}{w}_{1k} + \alpha\sum_{n'k'}{}' \frac{\int \overset{(0)}{w}{}^*_{1k} S \overset{(0)}{w}_{n'k'} r\,dr\,d\Theta}{E_1 - E_{n'}} \overset{(0)}{w}_{n'k'}\right]^* \cdot$$

$$\frac{\partial}{\partial\Theta}\left[\overset{(0)}{w}_{1k} + \alpha\sum_{n'k'}{}' \frac{\int \overset{(0)}{w}{}^*_{1k} S \overset{(0)}{w}_{n'k'} r\,dr\,d\Theta}{E_1 - E_{n'}} \overset{(0)}{w}_{n'k'}\right] r\,dr\,d\Theta. \qquad (10)$$

Indem wir w_{nk} aus (5) einsetzen und die Orthogonalität sowie die Normierung der Eigenfunktionen berücksichtigen, erhalten wir

$$\overline{M}_a = 1 + \alpha^2 \sum_{n'k'}{}' \sum_{\nu'} \frac{\left|\int e^{-i\Theta} u_1^* S\, c^{\nu'}_{n'k'}\, e^{i\lambda_{\nu'}\Theta} u_{n'\lambda_{\nu'}}\, r\,dr\,d\Theta\right|^2}{(E_1 - E_{n'})^2} \lambda_{\nu'}. \qquad (11)$$

Wir vergleichen nun $1-\overline{M}_a$ mit $\varepsilon''_{1k}/h\nu_0$ (ν_0 ist die ungestörte Eigenfrequenz des Oszillators), d. h. mit der prozentualen Störung der Energie. Wir müssen dann konsequenterweise auch statt S [das ja nach (1) die Dimension einer Energie hat] die prozentuale Störung $S/h\nu_0$ einführen. Es wird dann, da $E_n = (n+1)\,h\nu_0$ ist,

$$\frac{\varepsilon''_{1k}}{h\nu_0} = -\alpha^2 \sum_{n'k'}{}' \sum_{\nu'} \frac{\left|\int e^{-i\Theta} u_1^* \frac{S}{h\nu_0} c^{\nu'}_{n'k'}\, e^{i\lambda_{\nu'}\Theta} u_{n'\lambda_{\nu'}}\, r\,dr\,d\Theta\right|^2}{n'-1} \qquad (12)$$

und[1])

$$1 - \overline{M}_a = -\alpha^2 \sum_{n'k'}{}' \sum_{\nu'} \frac{\left|\int e^{-i\Theta} u_1^* \frac{S}{h\nu_0} c^{\nu'}_{n'k'}\, e^{i\lambda_{\nu'}\Theta} u_{n'\lambda_{\nu'}}\, r\,dr\,d\Theta\right|^2}{n'-1} \cdot \frac{\lambda_{\nu'}}{n'-1}. \qquad (13)$$

Wir bemerken, daß

$$n' \geqq 2, \qquad (14)$$

da für $n' = 0$ der Zähler verschwindet und $n' = 1$ bei der Summation verboten ist. Daraus folgt, daß (12) lauter negative Glieder enthält. Da ferner aus (14) und aus

$$|\lambda_\nu| \leqq n$$

die Beziehung

$$\left|\frac{\lambda_\nu}{n-1}\right| \leqq 2$$

folgt, haben wir

$$\left|\frac{1-\overline{M}_a}{2}\right| \leqq \left|\frac{\varepsilon''_{1k}}{h\nu_0}\right|. \qquad (15)$$

Göttingen, Physikalisch-Chemisches Institut, und *Budapest*, Institut für theoretische Physik.

[1]) Der Ausdruck $1-\overline{M}_a$ wird meistens positiv ausfallen, da die Glieder mit den negativen λ_ν überwiegen werden.

Ausbreitungsgeschwindigkeit ultraakustischer Schwingungen in zylindrischen Stäben[1]).

Von **Karl Röhrich** in Gießen.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 21. November 1931.)

1. Einleitung und Problemstellung: a) Innere Reibung, b) Wärmeleitung, c) Seitliche Bewegung. 2. Versuchsanordnung: a) Methode, b) Die Piezoquarze, c) Der Schallsender, d) Einfluß der Kopplung, e) Der Röhrensender, f) Sichtbarmachung der Knotenlinien. 3. Allgemeiner Charakter der Erscheinungen: a) Die Transversalstörschwingung, b) Die Schwebungsfrequenz, c) Das schräglaufende System, d) Der 2 mm-Stahlstab. 4. Ergebnisse und Diskussion. 5. Entstehung der Transversalstörschwingungen: a) Einfluß des Öles, b) Einfluß des Quarzes, c) Einfluß des Stabes. 6. Zusammenfassung. 7. Literaturverzeichnis.

1. Einleitung und Problemstellung.

Untersuchungen über die Frequenzabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit in Gasen und Flüssigkeiten liegen in großer Zahl vor, (1) bis (13)[2]). Es wurde bis zu den höchsten erreichbaren Frequenzen keine bedeutende Geschwindigkeitsänderung festgestellt. Die wenigen Arbeiten, die sich mit Metallen befassen, gelangten nicht über das Gebiet ziemlich niedriger Frequenzen hinaus. Untersuchungen von Lang (16) ergaben bis 50 Kilohertz keine merkbare Geschwindigkeitsreduktion in Stahl- und Messingstäben. Dasselbe Ergebnis erzielte Quimby (23) bei Glas-, Kupfer- und Aluminiumstäben und Frequenzen bis 60 Kilohertz, desgleichen Pierce (26) und später Muzzey (51), die Stäbe verschiedener ferromagnetischer Legierungen bis zu etwa 70 Kilohertz durch Magnetostriktion in logitudinale Schwingungen versetzen konnten. Hierauf, sowie auf eine Arbeit von Wood und Loomis (27), ferner von Boyle und Sproule (28) und eine experimentelle Studie von Sokoloff (29) komme ich später noch einmal zurück (S. 827).

In der theoretischen Betrachtung müssen einige sekundäre Einflüsse Berücksichtigung finden, die bei der Frequenzerhöhung Bedeutung erlangen.

a) *Die innere Reibung* bewirkt eine Dämpfung der Schallwellen und möglicherweise eine Abnahme der Ausbreitungsgeschwindigkeit. Die erste exakte mathematische Behandlung des Problems stammt von Stokes, (18) und (19). Unter Berücksichtigung der inneren Reibung nimmt die ge-

[1]) Gekürzte Gießener Dissertation.

[2]) Die in Klammern stehenden Ziffern beziehen sich auf das Literaturverzeichnis am Ende der Abhandlung.

wöhnliche Bewegungsgleichung einer longitudinalen Schallwelle in einem elastischen Medium folgende Form an (23):

$$\frac{\partial^2 y}{\partial t^2} - \frac{E}{\varrho}\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} - \frac{4}{3}(1+\sigma)\frac{\mu}{\varrho}\frac{\partial^3 y}{\partial x^2 \partial t} = 0. \tag{1}$$

y bedeutet die Verrückung einer senkrecht zur Ausbreitungsrichtung liegenden Ebene zur Zeit t. x ist die ungestörte Entfernung dieser Ebene vom Anfangspunkt. E ist der Elastizitätsmodul, ϱ die Dichte, μ der gewöhnliche Reibungskoeffizient und σ der Querkontraktionskoeffizient. $\mu/\varrho = \gamma$ pflegt man als den kinematischen Reibungskoeffizienten zu bezeichnen. Es wird vorausgesetzt, daß die Druckschwankungen sehr klein, theoretisch unendlich klein sind, also die Partikelgeschwindigkeit wesentlich kleiner ist als die Ausbreitung der Welle in dem betrachteten Medium. Da wir uns auf gedämpfte Sinuswellen beschränken, kann man den Ansatz machen (24):

$$y = A e^{-ikx-(\eta+i\omega)t}. \tag{2}$$

A ist die Amplitude, η die Dämpfungskonstante und ω die Kreisfrequenz. $k = 2\pi/\lambda$, wo λ die Wellenlänge darstellt. Wenn wir Gleichung (2) in (1) einsetzen, dann läßt sich ein Ausdruck für die Geschwindigkeit V ableiten:

$$V = \sqrt{\frac{E}{\varrho} - \left(\frac{4}{3}(1+\sigma)\frac{\mu}{\varrho}\right)^2 \frac{k^2}{4}}. \tag{3}$$

Man sieht, daß die innere Reibung eine Verminderung der Ausbreitungsgeschwindigkeit bewirkt. Zahlenmäßig ist ihr Betrag jedoch gering (s. S. 827). Die Gleichung gilt unter der Annahme, daß der Reibungskoeffizient von der Frequenz unabhängig ist. Diese Bedingung ist wahrscheinlich nicht ganz zutreffend. Bei Flüssigkeiten wenigstens glauben Boyle und Taylor (4c) eine Zunahme der Reibung mit steigender Frequenz festgestellt zu haben.

b) Wärmeleitung. Die ziemlich gute Wärmeleitung der meisten Metalle läßt erwarten, daß die Schallbewegung in einem Stab einen isothermischen Vorgang darstellt. Schon bei mittleren und besonders hohen Frequenzen ist die Zeit, die zum Wärmeausgleich zwischen Knoten und Bäuchen zur Verfügung steht, so außerordentlich kurz, daß der Prozeß ohne weiteres als adiabatisch angesehen werden kann. Dieser Umstand macht die Einführung eines besonderen adiabatischen (dynamischen) Elastizitätsmoduls E_a erforderlich, der mit dem statischen E_i in folgender Beziehung steht, (17) und (48):

$$\frac{E_i}{E_a} = 1 - \frac{\alpha^2 T E_i}{\varrho \cdot c_p}. \tag{4}$$

T ist die absolute Temperatur, α der lineare Ausdehnungskoeffizient und c_p die spezifische Wärme bei konstantem Druck. Die Unterschiede zwischen E_i und E_a sind durchweg geringer als 0,5%.

Es sei auch auf die äußere Reibung hingewiesen, die in der Grenzfläche zwischen schwingendem Stab und dem umgebenden Medium auftritt, sowie auf die Temperaturabhängigkeit von Elastizität und Dichte. Diese Einwirkungen sind jedoch so unbedeutend, daß man von Korrektionen absehen kann.

c) *Seitliche Bewegung.* Bei der Ableitung der Gleichung (1) wird vorausgesetzt, daß die resultierenden elastischen und viskosen Drucke senkrecht zur Ausbreitungsrichtung streng gleich Null sind. Diese Bedingung erweist sich jedoch wegen des endlichen Querschnittes der Stäbe als nicht streng erfüllt. Es wird vielmehr wegen der Trägheit seitlicher Druck auftreten und daher eine Verminderung der seitlichen Kontraktion, d. h. also eine Abnahme des Querkontraktionskoeffizienten hervorgerufen. Diese wird um so mehr in Erscheinung treten, je dicker der Stab und je höher die Frequenz ist.

Nun hat Lord Rayleigh (25) bei Vornahme von Energiebetrachtungen eine Beziehung angegeben, die den Einfluß der Querdehnung und Zusammenziehung in einem kreisförmigen Stab näherungsweise berücksichtigt. Das Ergebnis dieser Korrektion ist eine Änderung der natürlichen Periode der Schwingung im Verhältnis

$$T : (T + \Delta T) = 1 : (1 + \varepsilon), \tag{5}$$

wo

$$\varepsilon = \frac{\pi^2 \sigma^2 i^2 r^2}{4 l^2} \tag{6}$$

ist. i bedeutet die Anzahl der Halbwellenlängen in dem Stab, r den Radius und l die Länge des Stabes. Da nun $T = 1/n$ ist, so wird bei einem frei schwingenden Stab die natürliche Frequenz n in demselben Verhältnis erniedrigt. Die ungestörte Ausbreitungsgeschwindigkeit V läßt sich dann zur korrigierten Geschwindigkeit V' in folgende Beziehung bringen:

$$V : V' = \frac{\lambda}{T} : \frac{\lambda}{T + \Delta T} = \frac{T + \Delta T}{T} = 1 + \varepsilon.$$

Es ist also

$$V' = \frac{V}{1 + \varepsilon}. \tag{7}$$

Nun ist $E = 2(1 + \sigma)G$, wo G den Gleitmodul angibt. Man kann deshalb unter Vernachlässigung der übrigen Korrektionen setzen:

$$\frac{(T + \Delta T)^2}{T^2} = \frac{E}{E'} = \frac{1 + \sigma}{1 + \sigma'} = (1 + \varepsilon)^2,$$

d. h. der korrigierte Elastizitätsmodul E' ist gleich:

$$E' = \frac{E}{(1+\varepsilon)^2} \tag{8}$$

und

$$\sigma' = \frac{1+\sigma}{(1+\varepsilon)^2} - 1. \tag{9}$$

Das Ergebnis der theoretischen Betrachtung wird also dargestellt durch Gleichung:

$$V = \left(\frac{E_a}{\varrho(1+\varepsilon)^2} - \frac{16}{9}\,\frac{\pi^2}{\lambda^2}\,\frac{(1+\sigma)^2}{(1+\varepsilon)^4}\,\frac{\mu^2}{\varrho^2}\right)^{1/2}. \tag{10}$$

Die *experimentelle* Untersuchung der Ausbreitungsgeschwindigkeit ultraakustischer Schwingungen in zylindrischen Stäben und die Nachprüfung der oben entwickelten Gleichungen der Elastizitätstheorie — besonders der Dickenkorrektion von Rayleigh — bilden den Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

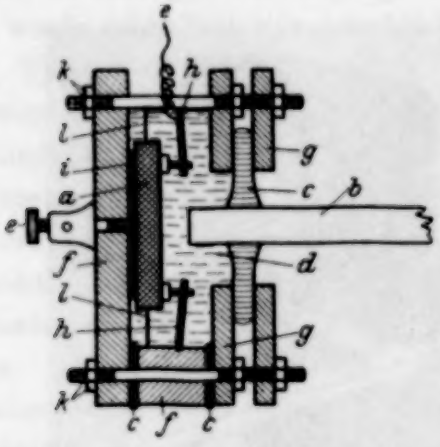
2. *Versuchsanordnung.*

a) *Methode.* Während Lang (16) noch mit rein mechanischer Erregung der Stäbe operierte, wird neuerdings meistens das piezoelektrische Prinzip benutzt, das erst Schallprobleme der hier beschriebenen Art einer experimentellen Lösung zugänglich macht.

Die direkte longitudinale Schwingungserregung von zylindrischen Stäben erscheint auf den ersten Blick einfach. Man kittet entweder einen Piezoquarz unmittelbar an den Stab an oder man benutzt ein die Schwingungen übertragendes Medium, etwa Quecksilber oder Öl. Die Überlagerung des primären Wellenzuges mit dem reflektierten ergibt dann ein System longitudinaler stehender Wellen im Stab. Aus der akustischen Wellenlänge λ und der am Wellenmesser abgelesenen elektrischen Frequenz, die man ohne Bedenken gleich der akustischen setzen kann, wird die Fortpflanzungsgeschwindigkeit in einfachster Weise gefunden. Das Prinzip der Messung ist also nur eine auf feste Körper übertragene Variante der Methoden von Kundt und Thiesen (40), die damit Bestimmungen der Schallgeschwindigkeit in gasgefüllten Röhren ausführten. Wenn nun der Piezoquarz ein idealer Schwingungserzeuger wäre, der bei jeder Frequenz eine ausreichende Schwingungsenergie lieferte (was tatsächlich nicht der Fall ist), dann müßte bei jeder Frequenz, die eine Harmonische der Grundschwingung des Stabes ist, der Stab stehende Schwingungen ausführen.

b) *Die Piezoquarze.* Meine Untersuchung beschränkte sich auf Stahl-, Glas-, Kupfer-, Aluminium- und Messingstäbe bis 15 mm Durchmesser. Die benutzten Piezoquarze konnten deshalb klein sein. Es

standen zwei Platten zur Verfügung. Ihre Dimensionen waren $28 \cdot 28 \cdot 5$ und $30 \cdot 30 \cdot 3{,}5$ mm³. Die Hauptachse war parallel zu den Plattenebenen. Die Resonanz der Dickenschwingung lag bei 577 bzw. 833 Kilohertz. Die ziemlich kleine Hochfrequenzenergie, die anfangs vorhanden war, machte eine Elektrodenanordnung erforderlich, mit der sich eine möglichst kräftige Erregung der Quarzplatten erzielen ließ. Vorversuche zeigten, daß ebene Metallplatten oder aufgekittete Folien als Elektroden einen ungenügenden Wirkungsgrad ergaben. Die besten Ergebnisse wurden erzielt, wenn die (unpolierten) Quarzplatten nach gründlichster Reinigung zuerst in bekannter Weise chemisch versilbert und anschließend galvanisch dünn verkupfert wurden (37). Der Belag an den Seitenflächen sowie ein schmaler Streifen an den Rändern wurde nachher



a Piezoquarz,
b schwingender Stab,
c Gummidichtungen,
d Ölbad,
e Spannungszuführungen,
f Hartgummiplatte,
g Pertinaxscheiben,
h Haltevorrichtung für den Quarz,
i Eisenplättchen,
k Schrauben mit Muttern,
l dünne Pertinaxplatte.

Fig. 1. Der Schallsender im Schnitt.

mit Salpetersäure entfernt. Die Schwingungsgleichförmigkeit hängt in besonders hohem Maße von der Reinheit und Homogenität des Quarzes ab.

c) *Der Schallsender.* Um die Stäbe in horizontaler Lage erregen zu können, wurde eine Anordnung benutzt, wie sie Fig. 1 im Schnitt und Fig. 2 in photographischer Wiedergabe zeigt.

Das Gefäß bestand aus Hartgummistücken und Pertinaxscheiben, die unter Zwischenlegung von dünnem Fahrradgummi öldicht verschraubt waren. Die Dimensionen waren ungefähr $60 \cdot 60 \cdot 35$ mm³. An der einen Seite wurde der Quarz in einem genau passenden Ausschnitt in einer dünnen Pertinaxplatte *l* gehalten. Vier kleine Schräubchen in einer federnden dünnen Messingplatte *h*, die in der Mitte ein großes Loch hatte, preßten den Quarz leicht gegen die rückwärtige Wand *f* an. Die Schräubchen dienten auch gleichzeitig der Spannungszuführung. Zwischen Quarz und Wand befand sich noch ein etwa 1 mm dickes ebenes Eisenplättchen *i*, an

das die andere Hochspannungsleitung angelegt wurde. Dem Quarz gegenüber wurde zwischen zwei durchbohrte Pertinaxscheiben g eine Dichtung c aus ganz weichem Gummi gelegt, in die der zu untersuchende Stab b eingeschoben wurde. Das andere Ende des Stabes wurde von einem dünnen Faden gehalten. Der Stab kann also als beiderseitig frei schwingend angesehen werden.

d) Einfluß der Kopplung. Wenn man bestrebt ist, eine möglichst große Strahlungsintensität auf die Stäbe einwirken zu lassen, dann erscheint Quecksilber wegen seiner großen Schallhärte als übertragendes Medium sehr geeignet. Die Rechnung zeigt, daß mehr als 90% der Energie in den Stab eindringen sollte, während es bei Transformatorenöl nur 7% sind. Entscheidend ist jedoch, ob die bei Quecksilber gegenüber Öl stark erhöhte

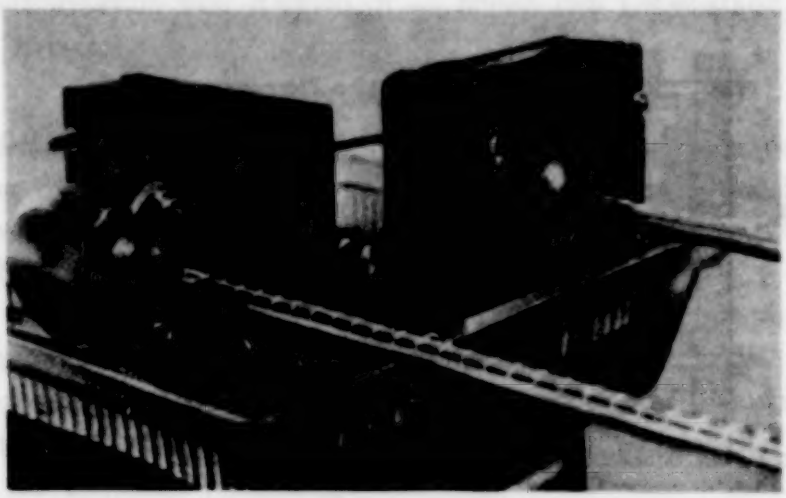


Fig. 2. Die beiden Schallsender. Links transversale, rechts longitudinale Erregung.

Dämpfung und die außerordentlich hohe Absorption des Quecksilbers für ultraakustische Schallwellen, (10) und (27), nicht den Vorteil der großen Schallhärte wieder illusorisch machen. Das ist, wie wir festgestellt haben, tatsächlich der Fall.

Aber auch dann, wenn man von diesen Überlegungen absieht, kann nur eine lose Kopplung, d. h. ein Medium mit geringer Schallhärte, in Frage kommen. Denn nur so ist das Auftreten *reiner* stationärer Wellen im Stab möglich.

Es ist deshalb bei hohen Frequenzen nicht zulässig, den Quarz unmittelbar an den Stab anzukitten oder unter Benutzung von Quecksilber zu erregen. Ich verwandte mit gutem Erfolg sogenanntes Schalteröl, ein Öl mit geringer Viskosität und hoher elektrischer Festigkeit. Es stellte

sich als unnötig heraus, die über dem Quarz ruhende Ölschicht beträchtlich dick zu machen. Das wäre an sich nötig, wenn man die starken Ungleichförmigkeiten von Energie und Phase, die in der Nähe des schwingenden Piezoquarzes vorhanden sind, (28), (31) und (38), unwirksam machen wollte. Bei der geringen Dämpfung eines longitudinal frei schwingenden Stabes (23) sind solche Störungen ohne Einfluß. Andererseits wirkt eine dicke Ölsäule bei hohen Frequenzen stark absorbierend. Es soll noch erwähnt werden, daß die dünne Quarzplatte nicht entfernt so heiß wurde wie die dicke.

e) Der Röhrensender. Die Schaltung des Röhrensenders war die übliche mit induktiver Rückkopplung, wie sie Fig. 3 zeigt. Es wurden verschiedene Telefunkensenderöhren benutzt. Um die Piezoquarze auch außerhalb ihres Resonanzbereiches zu kräftigen Schwingungen anzuregen, wurde schließlich mit einer 150 Watt-Röhre, Type RS 19 VII, gearbeitet. Die Anodenspannung lieferte anfangs eine Hochspannungsmaschine mit maximal 800 Volt Gleichspannung, später (bis 3500 Volt) ein Transformator *Tr*, der mit 50-periodigem Wechselstrom betrieben wurde. Es konnte dann natürlich nur eine Phase ausgenutzt werden. Die Drehkondensatoren wurden mit langen Glasstäben versehen, wodurch der Einfluß der Handkapazität beseitigt und eine gute Feineinstellung erzielt werden konnte. Es wurde eine größere Anzahl Spulen angefertigt, so daß ein Frequenzbereich von 40 bis 1500 Kilohertz überdeckt werden konnte. Um möglichst hohe Wechselspannungen zu erzielen — die ausgesandte Schallenergie ist ja dem Quadrat der Spannung proportional (5), (31) —, wurde mit der Anodenspule L_2 eine Teslaspule L_3 gekoppelt, die innerhalb L_2 stand. Da die Kapazität der Quarzplatten nur gering war, war ein großes Übersetzungsverhältnis anwendbar. Die auftretenden Spannungen waren oft so groß, daß parallel zur Quarzplatte eine Schutzfunkenstrecke geschaltet werden mußte.

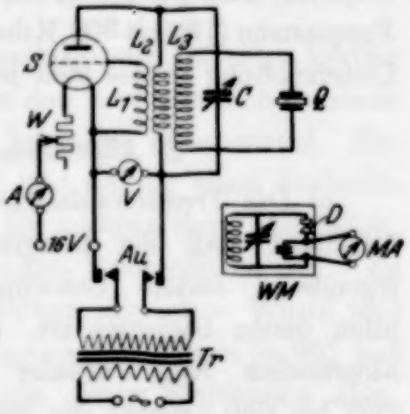


Fig. 3.
Das Schaltbild des Röhrensenders.
S Senderöhre, L_1 Gitterkreisspule, L_2 Anodenkreisspule, L_3 Teslaspule, *C* Abstimmungskondensator, *Q* Quarzoszillator, *V* Statisches Voltmeter, *W* Regulierwiderstand, *A* Amperemeter, *Au* Doppelpoliger Ausschalter, *Tr* Transformator, *WM* Wellenmesser, *D* Detektor, *MA* Milliamperemeter.

f) Sichtbarmachung der Knotenlinien. Die Sichtbarmachung der akustischen Wellen auf dem Stab kann auf verschiedene Arten erfolgen: so etwa mittels dickflüssigem Öl, gefärbtem heißen Paraffin (27) usw. (39). Ich benutzte feines Hollundermark, Kieselgur, feinsten Quarzsand

und trockenen Lykopodiumstaub. Der letzte war der geeignetste. Es war nur eine absolut fettfreie und trockene Oberfläche der Stäbe erforderlich, die man durch Reinigung mit sehr feinem Schmirgelpapier erzielte. Die Empfindlichkeit der Sichtbarmachung konnte beträchtlich gesteigert werden, wenn der gleichmäßig bestreute Stab erschüttert wurde — ich verwandte eine Klopfvorrichtung, die aus einem Wagnerschen Hammer bestand — oder um seine Achse bis maximal 180° gedreht wurde. Einige Vorversuche befaßten sich auch mit dem Nachweis des Schwingungszustandes in vertikal gehaltenen Stäben nach der Art der Chladnischen Klangplatten. Dabei ergab sich, daß die zuerst von Kirchhoff, (34) und (36), für Kreisplatten errechnete Gleichung auch in dem Gebiet höchster Frequenzen (150 bis 300 Kilohertz) zutrifft. Für den Zweck der vorliegenden Untersuchung erwies sich jedoch die Methode als ungeeignet.

3. *Allgemeiner Charakter der Erscheinungen.*

a) *Die Transversalstörschwingung.* Eine große Schwierigkeit war der Umstand, daß die Longitudinalschwingung sehr gestört wurde durch irgendeine andere Schwingung. Diese Erscheinung, die bis jetzt allen denen begegnet ist, die sich mit der Erzeugung hochfrequenter akustischer longitudinaler Schwingungen in Stäben befaßt haben, (27) bis (29), macht die Messungen sehr mühselig. Wir konnten leicht feststellen, daß diese Störschwingungen fast durchweg transversaler Natur waren. Auffallend war, daß es besonders zwischen 100 und 400 Kilohertz kaum gelang, auf den Stäben die Longitudinalschwingungen sichtbar zu machen. Häufig waren die Transversalschwingungen allein vorhanden oder doch so kräftig ausgebildet, daß die viel schwächeren Dehnungsschwingungen nicht oder nur ungenau zu erkennen waren. Eine sehr geringe Verstimmung des elektrischen Kreises genügte bisweilen, eine von beiden Arten zum Verschwinden zu bringen. Die Übereinanderlagerung dieser Schwingungen ergab sehr oft einen völligen Wirrwar der Knotenstellen, der um so mehr zutage trat, je dicker der Stab war. Am besten ließen sich noch Stäbe von 3 bis 6 mm Durchmesser erregen. Ich erhielt damit Werte bis 700 oder 800 Kilohertz. Schwingungen, die man als erste oder zweite longitudinale Oberschwingung der erregenden Schwingung hätte ansprechen können, traten sehr selten auf. Fast regelmäßig ließ sich zeigen, daß man es nur mit Transversalschwingungen zu tun hatte.

b) *Die Schwebungsfrequenz.* Zwischen 200 und 350 Kilohertz trat auf dem 12 mm-Stahlstab bisweilen eine ungewöhnliche Erscheinung auf. Sie bestand in abwechselnder Verstärkung und Schwächung der Staubfiguren.

Man hatte den Eindruck, daß ein Schwebungston vorlag. Es hätten zwei Fälle möglich sein können: nämlich Überlagerung zweier Schwingungen entweder mit verschiedener Frequenz oder verschiedener Ausbreitungsgeschwindigkeit. Die erste Möglichkeit mußte ausscheiden, da ein um etliche 10000 Hertz differierender Ton nicht entdeckt werden konnte. Dagegen ergab sich mit großer Sicherheit, daß die beschriebene Erscheinung in einer Überlagerung von Longitudinal- und Transversalschwingungen bestand, wobei die Frequenz beider Schwingungen dieselbe war. Ein ähnlicher merkwürdiger Effekt in Flüssigkeiten wurde übrigens beobachtet von Boyle, Lehmann und Morgan (8), desgleichen von Wood und Loomis (27), sowie von Hubbard und Loomis, (9) und (10).

c) *Das schräglaufende System.* Lykopodiumstaub, der auf einen kräftig schwingenden Stab aufgestreut wurde, bildete in den Knotenstellen meistens exakte parallele Linien. Es entstanden auch bisweilen Staubwirbel. Ein andermal wiederum kam es vor, daß der Staub erst auf der einen Stabseite in runden Bahnen hinauflief, um dann erst auf der anderen Seite abzufallen. Sehr selten trat ein System von schräglaufenden Knotenlinien auf. Es wurde nicht versucht, diese Erscheinung zu klären, die schon Wood und Loomis (27) beobachtet haben. Donald Sproule [Hinweis in (8)] hat Untersuchungen über dieses Problem angestellt, deren Ergebnisse aber, soweit wir feststellen konnten, noch nicht veröffentlicht sind. Wir bemerkten, daß der Abstand zweier Knotenlinien etwas geringer war, als es für longitudinale Schwingungen zutreffen würde. Man hatte den Eindruck, daß das Knotensystem wendelförmig verlief. Näheres ließ sich darüber mit der Lykopodiumstaubmethode nicht feststellen.

d) *Der* 2 mm-*Stahlstab.* Bei Silberstahlstäben von 2 mm Durchmesser war es oberhalb 80 Kilohertz überhaupt nicht mehr möglich, longitudinale Schwingungen zu erzeugen. Um trotzdem noch Werte der Geschwindigkeit zu erhalten, wurden die Endflächen zweier Stahlstäbe von 5 und 2 mm Durchmesser und 235,5 und 259,5 mm Länge möglichst innig miteinander verbunden. Ich hoffte, daß es möglich sei, die Longitudinalschwingungen von dem ziemlich leicht erregbaren dickeren Stab auf den dünneren zu übertragen. Eine solche Stabkombination bildet auch ein einfaches, oft benutztes Kriterium für die Natur der Schwingungen; denn sind die Wellenlängen auf dem dünnen Teil ungefähr gleich dem auf dem dicken, dann kann nur eine Dehnungsschwingung vorliegen. Ist dagegen die Wellenlänge auf dem dünnen Stab viel kleiner als auf dem dicken, dann muß eine Transversalwelle vorhanden sein.

Man kann erwarten, daß die Vereinigung zweier ungleich dicker Stäbe zu allerlei Komplikationen führen wird. Diese Vermutung wurde bestätigt. Folgende Fälle wurden beobachtet: 1. Es treten durchgehend entweder Longitudinal- oder Biegungsschwingungen auf, wobei die Unstetigkeitsstelle durchaus nicht in einem Wellenknoten zu liegen braucht. Die Wellenlängen auf beiden Teilen ergeben direkt das Verhältnis der Rayleighschen Dickenkorrektionen. Außerdem beobachtet man Abweichungen der in die Unstetigkeitsstelle fallenden Halbwellenlänge, ganz analog den Verhältnissen in Pfeifen mit Querschnittsänderungen, die eingehend von Cermak (49) und Joseph (50) untersucht worden sind. 2. Nur eine Hälfte ist in Erregung und zeigt entweder Longitudinal- oder Transversalschwingungen. 3. Die eine Hälfte zeigt die Längs- und die andere die Querschwingungen, und umgekehrt.

Auf dem dünneren Teil traten longitudinale Wellen kaum auf, oft sogar dann nicht, wenn sie auf dem dicken Stab sehr schön ausgeprägt waren. Meistens war die Transversalstörschwingung so stark vorhanden, daß einwandfreie longitudinale Knotenlinien nicht zu erhalten waren. Wurde nun die Stabkombination von der dünneren Seite aus erregt, so glückte es einigemal, bei extrem hohen Frequenzen sehr schwache Longitudinalschwingungen sichtbar zu machen. Es gelang so, auf dem dünnen Stab einige hinreichend genaue Werte bis zu 1000 Kilohertz zu erlangen (s. Tabelle 1), die erkennen lassen, daß bei dieser extrem hohen Frequenz erst eine Abnahme der Schallgeschwindigkeit von etwa 4% erfolgt ist. Die Vereinigung der beiden Stäbe verursachte eine gegenüber dem normalen Durchschnitt etwas vergrößerte Streuung der Meßpunkte.

4. Ergebnisse und Diskussion.

Die Kurventafeln Fig. 4 und 5 und die Tabellen 1 und 2 geben Werte der Ausbreitungsgeschwindigkeit an, die ich für Stahl-, Glas-, Kupfer-, Aluminium- und Messingstäbe verschiedener Dicke erhalten habe, teilweise bis zu 1000 Kilohertz. In der Tabelle 1 bedeutet in jeder wagerechten Spalte der oberste Wert die gefundene Longitudinalgeschwindigkeit, der mittlere den aus Gleichung (10) errechneten Wert und der unterste die beobachtete Geschwindigkeit für transversale Wellen. Eingeklammerte Zahlen dieser Zeile bedeuten, daß diese durch Extrapolation gefunden sind. Die Tabelle 1 enthält nicht die ursprünglichen Beobachtungen, sondern die graphisch gewonnenen Mittelwerte. Tabelle 2 gibt den größten Teil der Originalergebnisse für den 12 mm dicken Stahlstab wieder. Die Messungen wurden durchaus nicht an irgendeiner beliebig gewählten Stelle

abgebrochen. Diese ist vielmehr experimentell bedingt infolge der mit der Frequenz stark anwachsenden Dämpfung der Schallwellen und der dabei auftretenden Schwierigkeit, überhaupt noch parallele und äquidistante

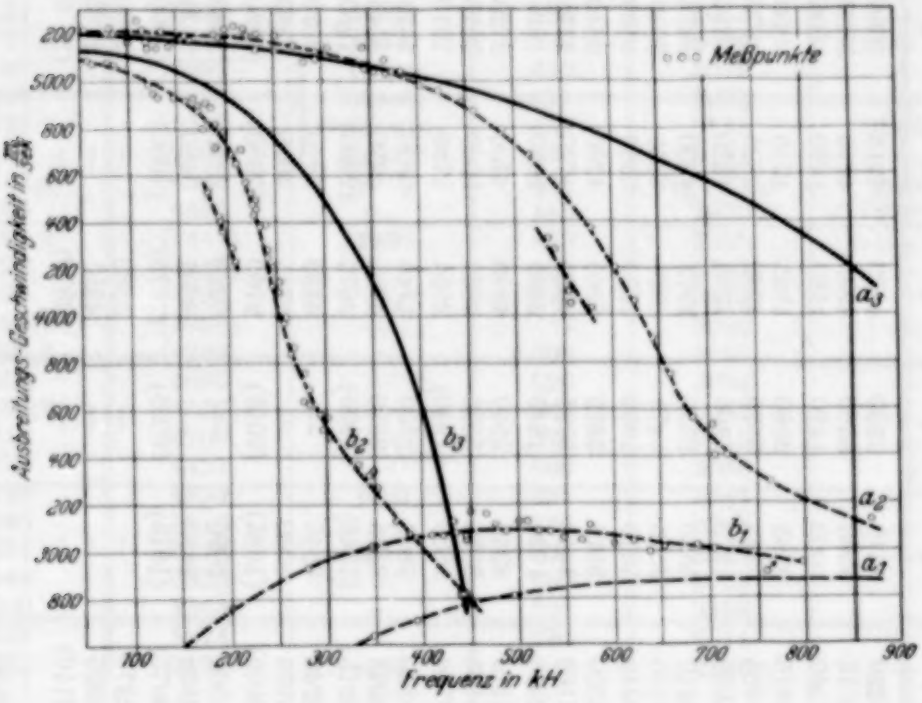


Fig. 4.

Stahlstäbe: a) Länge 235,5 mm, Durchm. 5 mm,
b) „ 450,5 „ , „ 12 „ .

1. „Transversale Geschwindigkeit",
2. gemessene „Long.-Geschw.",
3. berechnete „Long.-Geschw.".

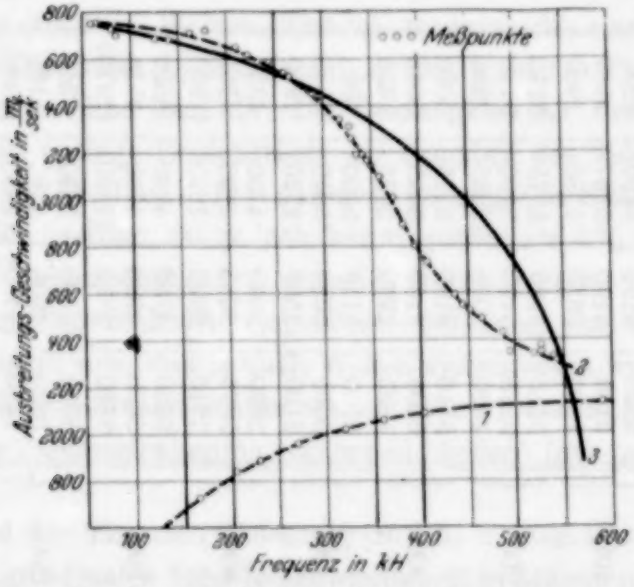


Fig. 5. Kupferstab: Länge 351,5 mm, Durchmesser 6 mm.
1. „Transv.-Geschwindigkeit", 2. gemessene „Long.-Geschw.", 3. berechnete „Long.-Geschw."

Tabelle 1. Ausbreitungsgeschwindigkeit ultraakustischer Schwingungen in m/sec. *Länge l und Durchmesser d in* mm.

Frequenz in Kilohertz	l / d	Stahlstäbe				Glasstäbe		Messingstäbe		Aluminiumstäbe		Kupferstäbe	
		259,5 / 2	449,5 / 4	235,5 / 5	450,5 / 6	255,0 / 4	346,5 / 5	351 / 4	351,5 / 6	351 / 4	351 / 6	351,5 / 4	351,5 / 6
50		5120	5195	5195	5215	5220	5220	3570	3590	4990	4915	3880	3740
		5120	5195	5195	5205	5220	5215	3560	3580	4985	4910	3880	3735
		860	1210	1360	1480	1200	1360	1000	1120	1220	1430	1000	1160
100		5120	5190	5190	5205	5220	5215	3565	3580	4985	4910	3880	3725
		5120	5190	5187	5185	5220	5205	3545	3560	4980	4895	3870	3710
		1180	1610	1780	1900	1650	1820	1270	1405	1595	1870	1310	1475
200		5115	5180	5175	5170	5215	5210	3560	3550	4975	4900	3875	3655
		5113	5170	5160	5130	5215	5190	3515	3475	4960	4835	3840	3615
		1620	2095	2255	2380	2150	2310	1570	1695	2070	2360	1650	1820
300		5110	5160	5125	5090	5210	5200	3515	3325	4960	4760	3840	3405
		5105	5130	5095	5045	5170	5160	3445	3295	4920	4720	3775	3450
		1895	2390	2535	2655	2430	2590	1720	1845	2365	2620	1825	1995
400		5100	5110	5000	4880	5200	5110	3345	2640	4890	4400	3725	2780
		5090	5080	5010	4930	5140	5105	3335	3020	4850	5560	3675	3185
		2100	2580	2720	2820	2625	2780	1800	(1940)	2555	2780	1910	2085
500		5080	5000	4750	4330	5155	4850	2980	2200	4740	3820	3475	2380
		5075	5015	4905	4755	5100	5025	3195	2520	4755	4320	3545	2760
		2245	2690	2810	(2920)	2755	(2915)	(1845)	(1990)	2675	(2905)	(1960)	(2130)
600		5050	4780	4240	3600	5015	4240	2540	—	4430	3320	3020	2240
		5050	4920	4750	4515	5050	4935	3000	—	4645	4000	3380	0
		2370	2735	(2860)	(2970)	(2850)	(3005)	(1865)	(2015)	2760	(2990)	(1980)	(2150)
700		5020	4400	3490	3265	4615	3500	2090	—	3930	3170	2550	—
		5020	4805	4580	4180	4975	4835	2685	—	4505	3480	3135	—
		2450	(2750)	(2880)	(2980)	(2920)	(3075)	(1875)	(2025)	(2825)	(3050)	(2000)	(2160)
800		4995	3920	3130	—	4000	3275	—	—	3580	—	2330	—
		5000	4670	4340	—	4895	4695	—	—	4325	—	2785	—
		2495	(2760)	(2890)	—	(2980)	(3110)	—	—	(2870)	—	(2000)	—
900		4960	3440	—	—	(3330)	—	—	—	—	—	—	—
		4960	4510	—	—	4800	4530	—	—	—	—	—	—
		2525	(2760)	—	—	(2990)	—	—	—	—	—	—	—
1000		4925	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		4900	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		(2560)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Tabelle 2. Stahlstab, Länge 450,5 mm, *Durchmesser* 12 mm.

Frequenz in Kilohertz	V_{long} m/sec gemessen	V_{long} m/sec berechnet	Frequenz in Kilohertz	V_{long} m/sec gemessen	V_{long} m/sec berechnet
51	5105	5180	388	3065	—
84,4	5070	5145	392	3058	—
87	2297	Trans-	410	3075	—
119	2475	versale	421	3073	—
129	2516	Geschwin-	432	3132	3200
146	2592	digkeit	434	3181	—
147,4	4928	5045	441	vgl. Text	2820
188	4820	—	445	3070	2700
191,2	(4417)	4940	446	3355	—
192	(4416)	—	465	3162	—
198	4792	—	476	3118	—
198,1	(4356)	—	487	3092	—
204,2	(4288)	—	500	3125	—
205	4695	—	520	3094	—
207,2	(4227)	—	547	3063	—
214	4700	—	576	3110	—
228	4457	—	600	3030	—
243	4253	4765	621	3043	—
285	3619	—	638	2998	—
334	3373	4310	655	3013	—
344	3320	—	687	3023	—
350	3343	—	705	2996	—
352	3274	—	760	2911	—
373	3133	4030	798	2953	—

Knotenlinien zu erzeugen. Die Unterschiede in der longitudinalen Geschwindigkeit, die für normale Frequenzen gilt bei Stäben gleichen Materials, aber verschiedener Dicke, sind wohl verursacht durch die verschiedene Vorbehandlung (Glühen, Walzen, Ziehen), wodurch die elastischen Eigenschaften der Stäbe etwas geändert werden. Die Wahl des Piezoquarzes war auf die Ergebnisse ohne Einfluß. Die Genauigkeit der Messungen ist begrenzt durch die geringe Unsicherheit der Angaben des Telefunkenwellenmessers (Type K. W. 61 e). Der dadurch verursachte Fehler kann nicht genau angegeben werden, ist jedoch kaum größer als 1%. Der gesamte experimentelle Fehler dürfte 2% nirgends überschreiten. Die manchmal gegenüber dem Durchschnitt vergrößerte Streuung der Punkte dürfte dadurch verursacht sein, daß ja auch Wellen ausgemessen wurden, die zwar unzweifelhaft longitudinaler Natur waren, aber immerhin noch die Überlagerung einer Querschwingung erkennen ließen (gekoppelte Schwingungen).

Auf Grund der Theorie [Gleichung (10)] kann man erwarten, daß der Verlauf der longitudinalen Schallgeschwindigkeit in Stäben in Abhängigkeit von der Frequenz durch eine Parabel wiedergegeben wird. Die experi-

mentell bestimmten Kurven (s. Fig. 4 und 5) weichen dagegen ab und bilden durchaus keine Bestätigung der theoretischen Erwartungen. Die Kurven verlaufen zuerst mit geringer Neigung, es folgt dann ein stark abfallender Teil, dessen Neigung später wieder geringer wird. Besonders dieser letztere Teil ist es, der zu Bedenken Anlaß gibt. Bekanntlich läßt sich der Verlauf der Ausbreitungsgeschwindigkeit der Biegungswellen durch eine Parabel darstellen. Es ist $V_{\text{Bieg}} \sim \sqrt{n}$. Das gilt jedoch nur so lange, wie λ groß ist gegenüber dem Durchmesser d des Stabes (44). Für $\lambda/d < 10$ nähert sich die Kurve der konstanten Geschwindigkeit reiner Transversalwellen. Die Vermutung liegt nun nahe, daß sich Longitudinal- und Transversalkurve nicht schneiden — wie man es erwarten müßte —, sondern ineinander übergehen (vgl. S. 828). Die Transversalkurven, deren Aufnahme sich übrigens schwieriger gestaltete als erwartet worden war (vgl. S. 829), sind in jedes Kurvenblatt eingetragen. Sie berechtigen zu dem Schluß, daß überall da, wo die erlangten Kurven der Messungsergebnisse in ein wagerechtes Stück auszulaufen scheinen, wie besonders beim 12 mm-Stahlstab (Fig. 4), eine Transversalschwingung vorhanden ist. Es wäre nun außerordentlich interessant gewesen, festzustellen, ob die Dehnungsschwingungen von dem Punkte ab, wo $V_{\text{trans}} = V_{\text{long}}$ ist, vollkommen ausgelöscht sind, oder ob sich der abfallende Verlauf der Longitudinalkurve unter Umständen noch weiter fortsetzt. Es sind jedoch keine entsprechenden Kurvenpunkte von mir festgestellt worden. Beim 12 mm-Stab habe ich aus der Überlagerung zweier Schwingungen (s. S. 821) einen Punkt errechnet. Er ist in Fig. 4 bei 441 Kilohertz eingezeichnet und würde sich sehr gut in eine hypothetische Fortsetzung der Longitudinalkurve einfügen.

Die numerische Rechnung nach Gleichung (10) zeigt, daß für den Abfall der Geschwindigkeit die seitliche Bewegung des Stabes von entscheidender Wirkung ist. Demgegenüber verschwindet der Einfluß der inneren Reibung auch bei den höchsten Frequenzen fast völlig. Es sei denn, daß der kinematische Reibungskoeffizient und die Frequenz beide extrem hoch sind, was sich jedoch kaum realisieren läßt. Im Falle eines Kupferstabes z. B. von 4 mm Durchmesser bewirkt das zweite Glied bei 884 Kilohertz ($\lambda = 0{,}234$ cm) — einer Frequenz, die experimentell tatsächlich erreicht wurde — nur eine Geschwindigkeitsreduktion von etwa 0,3%. Dabei wurde für $\gamma = 2{,}2 \cdot 10^3$ ein von Quimby (23) stammender Wert benutzt. Für Aluminium beträgt $\gamma = 0{,}4 \cdot 10^3$ und für Glas $\gamma = 2{,}0 \cdot 10^3$. Die Werte für Stahl und Messing stehen zwar noch aus. Man kann jedoch annehmen, daß sie sich in derselben Größenordnung bewegen.

Die Berechnung, bei der sowohl die innere Reibung als auch die Wärmeleitung unberücksichtigt gelassen wurde, ist durchgeführt für alle untersuchten Stäbe. Die Werte sind auch eingezeichnet in die Kurvenblätter. Der Verlauf der theoretischen Kurven ist ein ganz anderer und stimmt nur in einem beschränkten Bereich annähernd mit dem experimentellen Befund überein. Das Gültigkeitsbereich wird ungefähr begrenzt durch $0 < d/\lambda < 0{,}5$. Für $d/\lambda > 0{,}5$ ist die Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment teilweise sehr groß. Charakteristisch ist für alle berechneten Kurven, daß ihr Abfall anfangs größer ist als es experimentell zutrifft. Eine Ausnahme macht nur der Stahlstab von 12 mm Dicke. Die Abweichungen zwischen $V_{gem.}$ und $V_{ber.}$ betragen bis zum ersten Schnittpunkt beider Kurven nur maximal 1%, so daß also bis dahin die Theorie als erfüllt angesehen werden kann.

Das Resultat meiner Untersuchungen befindet sich in Übereinstimmung mit Feststellungen von Giebe und Scheibe (53), die prismatische Quarzstäbe im Vakuum zu hochfrequenten longitudinalen Schwingungen anregten. Sie fanden ebenfalls Rayleighs Dickenkorrektion nur in einem beschränkten Frequenzbereich annähernd bestätigt. Jedoch waren die Frequenzen allem Anschein nach nicht hoch genug, um ein Ineinanderlaufen von Longitudinal- und Transversalkurven zu erkennen.

Von Bedeutung ist ferner eine Arbeit von Muzzey (51). Er erregte Stäbe aus ferromagnetischem Material durch Magnetostriktion zu Dehnungsschwingungen und findet Rayleighs Frequenzgleichung bis zu einem Verhältnis von $d/\lambda \sim 0{,}6$ sehr gut bestätigt. Wäre es jedoch Muzzey möglich gewesen, die Frequenz über 70 Kilohertz zu steigern, dann hätte er zweifellos schnell Abweichungen zwischen Theorie und Experiment erkannt, die ja erst für $d/\lambda > 0{,}6$ beträchtlich werden. Was sonst noch an Untersuchungen bei Ultraschallfrequenzen vorliegt, bewegt sich teils im Gebiet ziemlich niedriger Frequenzen, wie man aus den wenigen Angaben in der Arbeit von Boyle und Sproule (28) erkennen kann, teils ist es ein Beweis mehr dafür, wie schwer es ist, reine longitudinale Wellen in Stäben zu erzeugen. So stellten Wood und Loomis (27) und Sokoloff (29) nur die Anwesenheit von Schwingungen transversaler Natur fest.

Man könnte noch fragen, ob irgendwie Abweichungen bei den Messungen auftreten, wenn die akustische Halbwellenlänge ungefähr gleich dem Durchmesser des Stabes ist. Infolge der Querkontraktion wird sich ja in dem Schwingungsknoten eine Verdickung des Stabes oder eine Verdünnung ausbilden. Man könnte hier also gewissermaßen von einer Dickenschwingung des Stabes reden. Nach der Theorie gekoppelter Schwin-

gungen müßten im Resonanzfall beträchtliche Störungen auftreten. Das war allem Anschein nach tatsächlich der Fall. Die Erscheinung ist am deutlichsten erkennbar in dem Diagramm für den 12 mm-Stahlstab (Fig. 4b). In der Gegend von 200 Kilohertz befinden sich einige Punkte, deren Existenz wir auf die eben besprochenen Zusammenhänge zurückführen, da die akustische Halbwellenlänge ungefähr 12 mm beträgt. Dieselbe Beobachtung wurde mehr oder weniger bei allen Stäben gemacht.

Das Ergebnis der angestellten Untersuchungen berechtigt zu dem Schluß, daß in der theoretischen Behandlung entweder die Einwirkungen der inneren Reibung, der seitlichen Bewegung und vielleicht noch solche anderer Art ungenau und ungenügend berücksichtigt werden, oder die Voraussetzungen der Stokesschen Theorie bei hohen Frequenzen nicht mehr in vollem Umfange zutreffen. Des weiteren könnten die zugrunde liegenden Annahmen überhaupt einen Irrtum enthalten. Vor allem können gegen Rayleighs Frequenzgleichung starke Bedenken geltend gemacht werden, worauf zuerst v. Laue (47) hingewiesen hat. Im übrigen sind die gemessenen Kurvenzüge so verwickelt, daß eine wahrscheinliche oder sichere Erklärung nicht gegeben werden kann. Das eine dürfte jedoch sicher sein, daß oberhalb einer bestimmten Frequenz die Unterscheidung longitudinaler und transversaler Wellen in Stäben nach dem Experiment aufhört, Sinn zu haben.

5. Entstehung der Transversalstörschwingungen.

a) Einfluß des Öles. Es bleibt noch übrig, die Möglichkeiten zu diskutieren, die das Auftreten der transversalen Störschwingungen veranlassen. Man kann vorerst davon ausgehen, daß im Druckbauch einer Schwingung bei einer Flüssigkeit auch eine Druckkomponente senkrecht zur Ausbreitungsrichtung auftritt. In unserem Falle ist besonders die freie Öloberfläche diesem seitlichen Druck unterworfen. Ein Stab, der in einer durch Fig. 1 gegebenen Anordnung erregt wird, könnte so gezwungen werden, eine zusätzliche transversale Schwingungsbewegung auszuführen. Es wurde versucht, diese Überlegungen nachzuprüfen, was jedoch nicht völlig gelang. Wenn man den Stab einmal so weit wie möglich in das schwingende Öl eintauchen ließ, dann war die Transversalschwingung unzweifelhaft kräftiger, als wenn der Stab nur gerade eben noch in der Gummidichtung gehalten wurde. Eine völlige Auslöschung der Biegungsschwingungen fand jedoch niemals statt. Wenn der Quarz mit Schellack direkt auf den Stab angekittet wurde, war die Schwingungserregung stärker als bei Öl. Man hatte den Eindruck, daß die Biegungsschwingungen seltener auftraten.

Die Interferenzstörungen, d. h. Überlagerung von Strahlen, die teils an der Kittstelle, teils an der rückwärtigen Wand des Quarzes reflektiert wurden, traten jedoch so stark hervor, daß die akustische Wellenlänge nur ungenau oder überhaupt nicht zu erkennen war.

b) ***Einfluß des Quarzes.*** Die 3,5 mm starke Platte begünstigte besonders zwischen 100 und 300 Kilohertz das Auftreten der Biegungsschwingungen weniger als die 5 mm dicke. Es ist nun eine bekannte Tatsache, daß ein Piezoquarz keine gleichmäßigen ebenen Wellen aussendet, (5) und (27). Vielmehr liegen Punkte maximaler Intensität nahe neben solchen mit Minimumintensität. Es bilden sich deshalb Strahlen, die besonders in der Nähe des Oszillators scharf konzentriert sind (41), in größerer Entfernung jedoch ineinander übergehen. Sehr schön zeigen dies Photos in einer Arbeit von Straubel (52). Die Strahlen werden von einem Kegelmantel mit dem Öffnungswinkel 2α eingehüllt. Die Beziehung (31) $\sin\alpha = 1{,}22\,\lambda/D$, wo λ die Wellenlänge in Öl und D der Durchmesser des kreisrund gedachten Piezoquarzes ist, läßt erkennen, daß die Wellen erst bei sehr hohen Frequenzen und großen linearen Plattenabmessungen eben werden. Wenn wir in obige Gleichung einsetzen $V = 1400\ \mathrm{m \cdot sec^{-1}}$, $\lambda = 0{,}7$ cm, $D = 3{,}0$ cm, so beträgt bei 200 Kilohertz der Winkel des Schallstrahles in Öl etwa 33°. Man kann deshalb nur den vom Zentrum der Platte ausgehenden Strahl, den sogenannten Zentralstrahl, als annähernd senkrecht auf der Platte stehend ansehen. Ein Stab, dessen Achse nicht genau eine Normale im Mittelpunkt des Piezoquarzes ist, wird von einem schiefen Strahl getroffen, der außerdem Anlaß geben könnte zu einer Schwingung transversaler Natur. Wenn bei der Herstellung der Quarzplatten Orientierungsfehler unterlaufen sind, oder unter der Wirkung starker Inhomogenitäten des Quarzes, kann sich auch vielleicht schon der Zentralstrahl in schiefer Richtung loslösen. Es gelang jedoch überraschenderweise nicht, irgendeine bedeutende Wirkung festzustellen, wenn der Winkel zwischen Stabachse und Plattenebene irgendwie geändert wurde. Man konnte die Stäbe sogar senkrecht zur Achse, also transversal in der in der Fig. 2 links ersichtlichen Weise anregen. Man beobachtete dann bei niederen Frequenzen die Ausbildung reiner Querschwingungen, bei mittleren Frequenzen traten auf einmal auch Längsschwingungen auf, und wenn die zu erwartende Halbwellenlänge ungefähr gleich dem Durchmesser des Stabes oder kleiner hätte sein müssen, dann ließ sich die Transversalwelle überhaupt nicht mehr rein erzeugen. Es zeigte sich vielmehr nur die schon oft erwähnte Überlagerung verschiedener Schwingungen, selten war auch eine ungestörte Schwingung longitudinaler Natur erkennbar. Es wurden noch Versuche mit anderer

Kopplungsart angestellt, um ungestörte longitudinale Schwingungen zu erhalten. Es wurde jedoch kein positives Ergebnis erzielt.

c) Einfluß des Stabes. Die vorstehend erwähnten Untersuchungen haben nicht die Annahme erhärten können, daß die Biegungsschwingungen nur in Einflüssen des Öles oder in der Schwingungsform des Quarzes begründet sind. Vieles deutet darauf hin, daß immer gleichzeitig mit den Dehnungsschwingungen auch solche mit transversalem und Torsionscharakter entstehen können, wenn gerade die Stablänge die Ausbildung einer ganzen Zahl von Halbwellenlängen erlaubt. Allem Anschein nach ist der Stab bei hohen Frequenzen völlig unfähig, reine Dehnungsschwingungen auszuführen. Die Vermutung liegt nahe, daß alle anderen möglichen Einflüsse zurücktreten vor diesem sonderbaren Verhalten des Stabes. Immerhin bleibt ungewöhnlich, daß Schwingungen selbst dann auftreten, wenn die erregende Kraft ganz anders gerichtet ist. Meine Erfahrung ist diese: Man kann einen Stab anregen wie man will; es können immer gleichzeitig alle möglichen Schwingungstypen auftreten.

Dieselben Erscheinungen stellten sich übrigens ein bei Untersuchungen von Giebe und Scheibe (46), die Quarzstäbe im Vakuum piezoelektrisch zu Schwingungen longitudinaler Natur anregten. Man kann sich denken (allerdings nur bei niedrigen Frequenzen), daß eine longitudinale Kompression bestrebt ist, eine Krümmung des Stabes hervorzurufen [Lord Rayleigh (43)]. Wie dem auch sei, irgendeine dauernde gegenseitige Kopplung muß vorhanden sein. Wir denken hierbei an die elastische Kopplung der schwingenden Teilchen infolge der kristallinen Struktur, eine Ansicht, die auch Amaduzzi (45) vertritt und zu beweisen sucht. Versuche dieser Art müssen noch angestellt werden.

6. Zusammenfassung.

Es wird die bisherige Theorie longitudinal schwingender Stäbe dargestellt unter Berücksichtigung von innerer Reibung, Wärmeleitung und seitlicher Bewegung.

Mit einem Piezoquarz wurden Stäbe zu kräftigen elastischen Schwingungen angeregt unter Benutzung von Öl als übertragendem Medium. Aus der akustischen Wellenlänge und der elektrisch gegebenen Frequenz wurde die jeweilige Ausbreitungsgeschwindigkeit ermittelt.

Es wurden sehr große Schwierigkeiten verursacht durch das Auftreten kräftiger transversaler Störschwingungen.

Die Kurven für die experimentell bestimmte Frequenzabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit longitudinaler Wellen in Stahl-, Glas-, Kupfer-,

Messing- und Aluminiumstäben sind nicht in Übereinstimmung mit der Theorie, jedoch mit Untersuchungen, die von anderer Seite an Quarzstäben ausgeführt wurden. Die Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment wird diskutiert.

Spezielle Untersuchungen zeigen, daß weder der Quarz noch das Ölbad allein verantwortlich sind für das Auftreten der Transversalstörschwingungen. Es liegen gewichtige Anzeichen vor, daß ein Stab bei hohen Frequenzen unfähig ist, reine longitudinale oder transversale Schwingungen auszuführen.

Vorstehende Arbeit wurde ausgeführt im Physikalischen Institut der Universität Gießen in der Zeit von Sommersemester 1929 bis Wintersemester 1931. Ich möchte nicht versäumen, Herrn Prof. Dr. P. Cermak für seine stets fördernde Unterstützung und Beratung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

7. Literaturverzeichnis.

1) E. Dieckmann, Inaug.-Dissertation Berlin 1908; Ann. d. Phys. **27**, 1066, 1908.
2) G. W. Pierce, Proc. Amer. Acad. **60**, 271, 1925.
3) R. W. Boyle, S. C. Morgan u. I. F. Lehmann, Trans. Roy. Soc. Canada, Sect. III, **17**, 141, 1923.
4) R. W. Boyle u. G. B. Taylor, ebenda **19**, 159 (a), 191 (b), 197 (c), 1925.
5) Dieselben, ebenda **20**, 245, 1926.
6) R. W. Boyle, Nature **120**, 476, 1927.
7) R. W. Boyle u. G. B. Taylor, Trans. Roy. Soc. Canada, Sect. III, **21**, 79, 1927.
8) R. W. Boyle, I. F. Lehmann u. S. C. Morgan, ebenda **22**, 371, 1928.
9) I. C. Hubbard u. A. L. Loomis, Nature **120**, 189, 1927.
10) Dieselben, Phys. Rev. **31**, 158, 1928.
11) Dieselben, Phil. Mag. **5**, 1177, 1928.
12) Dieselben, Journ. Amer. Chem. Soc. **51**, 759, 1929.
13) W. T. Richards u. A. L. Loomis, ebenda **49**, 3086, 1927.
14) Lord Rayleigh, Theory of Sound, Bd. I, S. 245.
15) Elias Klein u. W. D. Hershberger, Phys. Rev. (2) **37**, 109, 1931.
16) R. I. Lang, Trans. Roy. Soc. Canada, Sect. III, **16**, 163, 1922.
17) A. Kalähne, Grundzüge d. math.-phys. Akustik, Bd. 2, S. 17, 1913.
18) G. G. Stokes, Cambr. Phil. Trans. **7**, 287, 1845; Math. and Phys. Papers I, S. 75.
19) H. Helmholtz, Ges. Abh., Bd. II, S. 883.
20) R. W. Boyle, Nature **121**, 55, 1928.
21) Lord Rayleigh, Theorie des Schalles, Bd. II, S. 368.
22) H. Lamb, Dyn. Theory of Sound 1925, S. 183.
23) S. L. Quimby, Phys. Rev. **25**, 558, 1925.
24) G. W. Cady, ebenda **19**, 1, 1922.
25) Lord Rayleigh, Theorie des Schalles, Bd. I, S. 266.
26) G. W. Pierce, Proc. Amer. Acad. **63**, Nr. 1, April 1928.
27) R. W. Wood u. A. L. Loomis, Phil. Mag. **4**, 417, 1927.

28) R. W. Boyle u. D. O. Sproule, Nature **123**, 13, 1929.
29) S. L. Sokoloff, Elektr. Nachr.-Techn. **6**, 454, 1929.
30) R. W. Boyle u. I. F. Lehmann, Trans. Roy. Soc. Canada, Sect. III, **21**, 115, 1927.
31) Dieselben u. C. D. Reid, ebenda, Sect. II, **19**, 176, 1925.
32) R. W. Boyle u. W. F. Rawlinson, ebenda, Sect. III, **22**, 55, 1928.
33) W. Altberg, Ann. d. Phys. (4) **11**, 405, 1903.
34) G. Kirchhoff, Pogg. Ann. **81**, 258, 1850.
35) R. W. Boyle u. K. D. Fromann, Canadian Journ. of Res. **1**, 405, 1929.
36) Handb. d. Phys. VIII, S. 232.
37) V. Gabel, Jahrb. d. drahtl. Telegr. **29**, 20, 1927.
38) R. W. Boyle, Trans. Roy. Soc. Canada, Sect. III, **19**, 187, 1925.
39) F. L. Hopwood, Journ. Scient. Instr. **6**, 34, 1929.
40) M. Thiesen, Ann. d. Phys. **25**, 506, 1908.
41) R. W. Boyle, Science Progress **89**, 75, 1928.
42) C. R. Moore u. A. S. Curtis, Bell. Syst. Techn. Journ. **6**, 217, 1927.
43) Lord Rayleigh, Theorie des Schalles, Bd. I, S. 268.
44) H. Doerffler, ZS. f. Phys. **63**, 30, 1930.
45) L. Amaduzzi, Rend. di Bologna 1923/25, S. 6; Phys. Ber. **7**, 1788, 1926.
46) E. Giebe u. A. Scheibe, Im Tätigkeitsber. der Phys.-Techn. Reichsanstalt für 1926; ZS. f. Instrkde. **47**, 278, 1927; Elektr. Nachr.-Techn. **5**, 80, 1928.
47) M. von Laue, ZS. f. Phys. **34**, 350, 1925.
48) E. Grüneisen, Ann. d. Phys. **22**, 842, 1907.
49) P. Cermak, ebenda **53**, 49, 1917.
50) H. G. Joseph, Dissertation Gießen 1921.
51) D. S. Muzzey, Phys. Rev. **36**, 935, 1930.
52) H. Straubel, Phys. ZS. **32**, 222, 1931; **32**, 379, 1931.
53) E. Giebe u. A. Scheibe, Ann. d. Phys. **9**, 93—175, 1931.

Über eine neue Methode zur Prüfung der Gesetze der Brownschen Bewegung.

Von **E. M. Brumberg** und **S. I. Wawilow** in Moskau.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 17. November 1931.)

Es wird die Formel (10) für die mittlere Fläche abgeleitet, die ein Brownsches Teilchen während einer bestimmten Zeit im Sehfeld des Mikroskops beschreibt. Dieser Formel liegen zwei Hauptgesetze der Brownschen Bewegung zugrunde, mit dem Vorteil, daß die Dimensionen des Teilchens herausfallen. Die Formel wird experimentell mit Gummiguttemulsion bei etwa tausendfacher Veränderung der Zähigkeit nachgeprüft und wird innerhalb der Fehlergrenzen ($\sim 5\%$) bestätigt gefunden. Die Methode liefert besonders gute Resultate im Falle sehr zäher Flüssigkeiten.

Die Hauptresultate der Theorie der Brownschen Bewegung lassen sich in zwei Gesetze zusammenfassen, für das mittlere Quadrat der gesamten Verschiebung $\bar{r}^2$, während der Zeit τ, und für den Diffusionskoeffizienten D eines kugelförmigen Teilchens mit dem Radius σ, das sich in einer Flüssigkeit mit der inneren Reibung η bewegt. Nach Einstein und Smoluchowski ist

$$\bar{r}^2 = 6 D \tau \tag{1}$$

und

$$D = \frac{k\Theta}{6\pi\sigma\eta}, \tag{2}$$

wo k die Boltzmannsche Konstante und Θ die absolute Temperatur bedeuten.

Die üblichen Methoden zur Prüfung dieser Gesetze beruhen hauptsächlich auf den statistischen Messungen der Verschiebungen der Brownschen Teilchen nach Ablauf einer bestimmten Zeit, oder, seltener, auf der Bestimmung der Verteilungsgesetze der Teilchen im Schwerefeld oder deren Diffusion[1]). In allen diesen Methoden ist die Kenntnis der Dimensionen der Teilchen oder deren Masse unentbehrlich. Außerdem muß auch die Kugelgestalt und die Gleichheit der Teilchen gesichert werden. Die Erfüllung dieser Bedingungen macht die quantitativen Experimente nicht leicht ausführbar, und deswegen weicht wahrscheinlich die aus der Brownschen Bewegung bestimmte Loschmidtsche Zahl gewöhnlich nicht unwesentlich von der nach anderen sichereren Methoden gefundenen ab.

[1]) Vgl. J. Perrin, Les atomes; R. Fürth, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **16** 319, 1920; Müller-Pouillet, Lehrbuch der Physik, 3. Bd., zweite Hälfte, 1925.

In der vorliegenden Arbeit ist eine Methode vorgeschlagen und nachgeprüft, in der die Bestimmung der Teilchengröße herausfällt, und die außerdem gegen die kleinen Abweichungen von der Kugelgestalt praktisch unempfindlich ist.

§ 1. Theorie. Anstatt der Verschiebungen ist in dieser Methode die Fläche bestimmt, die ein Brownsches Teilchen während der Zeit τ im Mikroskopsehfelde beschreibt (weiter als Brownsche Fläche, oder kürzer B. Fläche bezeichnet). Der theoretische Ausdruck für diese Fläche kann aus der Formel für das Volumen ω abgeleitet werden, das ein B. Teilchen während τ beschreibt. Diese letzte Formel für ω wurde von einem von uns gelegentlich einer Theorie der Fluoreszenzauslöschung in Flüssigkeiten angenähert ermittelt[1]), und auf kürzestem Wege läßt sich vermittels der von Smoluchowski[2]) bestimmten „Koagulationszeit" T ableiten.

Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein B. Teilchen während τ keinen Stoß seitens der anderen Teilchen erleidet, ist

$$e^{-\frac{\tau}{T}}, \tag{3}$$

wo T die mittlere Zeit, die zwischen $\tau = 0$ und dem ersten darauffolgenden Stoß verfließt (die Koagulationszeit von Smoluchowski). Ein Stoß kann aber nur dann nicht vorkommen, wenn in dem von dem herausgehobenen Teilchen während τ beschriebenen Volumen ω kein anderes Teilchen vorhanden ist. Die Wahrscheinlichkeit dafür ist

$$e^{-\omega\mathfrak{N}}, \tag{4}$$

wo $\mathfrak{N}$ die Zahl der B. Teilchen im Kubikzentimeter ist. Da nun (3) und (4) die Wahrscheinlichkeiten desselben Ereignisses bedeuten, so folgt

$$\omega = \frac{\tau}{T\mathfrak{N}}. \tag{5}$$

Nach Smoluchowski wird für zähe Flüssigkeiten und für verdünnte Emulsionen

$$T = \frac{1}{8\pi D\sigma\mathfrak{N}}, \tag{6}$$

also nach (2), (5) und (6)

$$\omega = \frac{4}{3}\frac{k\Theta\tau}{\eta}. \tag{7}$$

Diese Formel ist gültig für alle ω, die groß sind im Vergleich mit dem eigenen Volumen des Teilchens.

---

[1]) S. I. Wawilow, ZS. f. Phys. **50**, 52, 1928; **53**, 665, 1929.

[2]) M. v. Smoluchowski, ZS. f. phys. Chem. **92**, 129, 1917; Phys. ZS. **17**, 585, 1916; M. A. Leontowitsch, ZS. f. Phys. **50**, 58, 1928.

Wenn das Teilchen nicht kugelförmig ist, so verliert σ in den beiden Ausdrücken (2) und (6) seinen einfachen geometrischen Sinn des Halbdurchmessers. In der Diffusionsformel (2) wird σ durch einen Radius σ' des wirksamen hydrodynamischen Querschnitts ersetzt und in (6) durch den mittleren geometrischen Radius $\sigma'' = \left(\frac{3v}{4\pi}\right)^{1/3}$, wo v das Volumen des Teilchens ist. Wenn aber das Teilchen nicht zu sehr gestreckt ist, also von der Kugelgestalt nicht zu viel abweicht, so ist es sehr plausibel, daß es infolge der Brownschen Rotation sich im Mittel als eine Kugel hydrodynamisch benehmen wird, deren Volumen gleich dem des Teilchens ist. Es wird also

$$\sigma' \sim \sigma''. \tag{8}$$

Es ist zurzeit kaum möglich die praktischen Gültigkeitsgrenzen dieser Beziehung hydrodynamisch abzuleiten, und eben die Beobachtungen der Brownschen Bewegung können darüber experimentelle Auskunft liefern. Jedenfalls wird, wenn (8) angenähert erfüllt ist, ω nach (7) nicht nur von den Dimensionen, sondern auch von der Gestalt der Teilchen praktisch unabhängig.

Alle Verschiebungen im Inneren von ω sind gleich wahrscheinlich, und der maximale mittlere Querschnitt von ω kann seinem Inhalte nach dem großen Kreise der Kugel gleichgesetzt werden, deren Volumen gleich ω ist. Nach (7) wird die Fläche dieses Kreises

$$s = \pi^{1/3}\left(\frac{\tau k\Theta}{\eta}\right)^{2/3}. \tag{9}$$

Wenn man einige B. Teilchen mit Hilfe eines Objektivs mit genügender Tiefenschärfe während einer bestimmten Zeit τ mikrophotographiert, so muß man auf den Platten als Mittelwert (mit Berücksichtigung der Vergrößerung) die Fläche s erhalten.

§ 2. Versuchsanordnung. Zur Beobachtung der Brownschen Bewegung diente ein Mikroskop von C. Zeiss mit Paraboloidkondensor und meistenteils mit Objektivapochromat V, $f = 3$ mm. Als Tubus vom Objektiv wurde ein Spezialtubus von Leitz mit einer Irisblende für Dunkelfeld benutzt. Die B. Flächen wurden mit der Mikrokamera „Phoku" von Zeiss photographiert, die die gleichzeitige visuelle Beobachtung des Bildes erlaubt. Die Beleuchtung geschah durch eine Bogenlampe mit selbsttätiger Regulierung, deren Licht durch eine Linse parallel gemacht wurde. Im Strahlengange wurden als Filter für die roten und ultraroten Strahlen in den endgültigen Messungen drei parallele Tröge hintereinander gestellt.

Im ersten (10 cm breit) befand sich eine Lösung von AlK-Alaunen, im zweiten (10 cm) reines Wasser und im dritten (5 cm) eine verdünnte Lösung von Kupfersulfat. Diese Maßnahmen erwiesen sich als notwendig für die Messungen mit zähen Flüssigkeiten (vgl. § 4).

Die untersuchten Emulsionen befanden sich in der Spezial-Quarzkammer von Zeiss mit dem dazu gehörenden Halter. Zur Vermeidung

Fig. 1. Wasser.

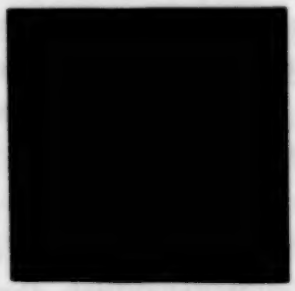


Fig. 2. Wasser.

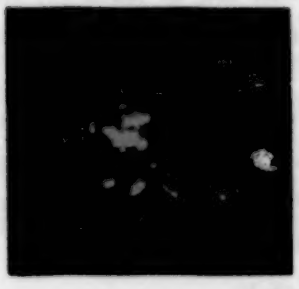


Fig. 3. Glykol.

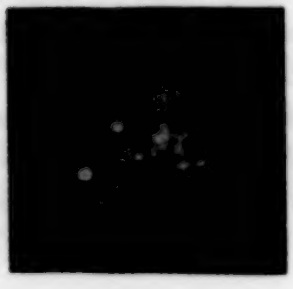


Fig. 4. Glykol.

Fig. 5. Glycerin.

Fig. 6. Glycerin.

der Stöße der Teilchen gegen die Wände zwischen der Kammer und dem Deckglas wurden Glimmerringe (bis 0,1 mm) eingelegt, um die Schicht der Emulsion zu vergrößern. Die endgültigen Versuche wurden mit Gummiguttemulsion in verschiedenen Flüssigkeiten (Wasser, Glykol und Glycerin) ausgeführt. Wegen der in § 1 angeführten Gründe waren die Messungen

der Dimensionen der Teilchen entbehrlich. Die Durchmesser der gebrauchten Teilchen schwankten wahrscheinlich zwischen 0,5 bis 2 mμ. In manchen Fällen war die Gestalt der Teilchen sicher nicht kugelförmig, aber nur die allzusehr gestreckten oder gekrümmten Teilchen wurden vermieden. Die Expositionszeit dauerte von 45 Sekunden bis an eine Stunde (Glycerin), und es war eine sorgfältige Reinigung der Emulsionskammer nötig, da die unbeweglichen Objekte im Sehfelde, die visuell unbemerkt blieben, manchmal ganz deutliche Diffraktionsbilder auf den Platten ergaben.

In den Fig. 1 bis 6 sind Beispiele der vergrößerten Aufnahmen der B. Flächen angeführt. Die verschwommenen Bilder 1 und 2 wurden mit der Emulsion in Wasser mit $\tau = 60$ bzw. 300 sec erhalten[1]). Die Aufnahmen 3 und 4 entsprechen der Emulsion in Glykol ($\tau = 300$ bzw. 600 sec). Die scharfen B. Flächen der Fig. 5 und 6 sind mit zwei verschiedenen Glycerinen erhalten ($\tau = 3000$ sec). Der kleine, etwas gestreckte Fleck unter der Abbildung der B. Fläche in der Fig. 5 ist die „momentane" Aufnahme des Teilchens selbst auf derselben Platte, die dazu etwas verschoben wurde.

Fig. 7.

Die getrockneten Negative wurden mit einem photographischen Objektiv vergrößert, die Bilder auf das Papier projiziert und mit Bleistift möglichst genau nachgezeichnet. In der Fig. 7 sind sechs solche Zeichnungen (mit verschiedenen Vergrößerungen) wiedergegeben, die den Aufnahmen 1

[1]) Auf den Originalnegativen sind die Grenzen der B. Flächen viel schärfer sichtbar.

bis 6 entsprechen. Die Flächen dieser Zeichnungen wurden nachher mit dem Amslerschen Planimeter ausgemessen. Der Mittelwert der für verschiedene Teilchen gemessenen Flächen muß nach (9) ergeben:

$$\bar{S} = G^2 s = G^2 \pi_{1/3}^{\circ} \left(\frac{\tau k \Theta}{\eta}\right)^{2/3}, \tag{10}$$

wo G die gesamte Vergrößerung des Mikroskops und der vergrößernden Anordnung ist. Zur Bestimmung von G wurde im Mikroskop die Skale eines Objektivmikrometers photographiert und das Negativ mit derselben vergrößernden Anordnung auf das Papier projiziert. Die Ausmessung des Bildes ergab die gesamte Vergrößerung G, die meistenteils etwa 2330 betrug, in einigen Fällen aber bis auf 15000 gesteigert wurde (vgl. die große Fläche in der Fig. 7). Die Vergrößerung des Mikroskops allein (Okular und Objektiv) war gewöhnlich 325.

§ 3. Die Fehlerquellen. Von den in (10) eingehenden Größen sind τ, Θ, G, η und $\bar{S}$ direkt gemessen. Da die gebrauchten Expositionszeiten τ ziemlich groß waren (von 45 sec bis an eine Stunde), so war der mögliche Fehler der Zeitbestimmung meistenteils sicher $< 1\%$. Mit ebensolcher Genauigkeit war jedenfalls auch Θ bekannt. Die gesamte Vergrößerung G wurde infolge der endlichen Breite der Striche des Objektmikrometers etwa mit der Genauigkeit von 2% gemessen. Die Zähigkeit η für reines Wasser für die entsprechende Temperatur ist mit großer Genauigkeit bekannt, aber die Unsicherheit in der Temperatur bis an etwa $0{,}5^{\circ}$ bringt eine Ungenauigkeit von η für Wasser von 1 bis 2% mit sich. Im Falle zweier anderer verwendeter Flüssigkeiten, Glykol und Glycerin, wurde die innere Reibung bei verschiedenen Temperaturen (in der Nähe der Zimmertemperatur) mit Ostwaldschem Viskosimeter (Glykol) und nach der Stokesschen Fallmethode (Glycerin) mit dem wahrscheinlichen Fehler $\pm$ 6% gemessen. Man sieht daraus, daß der theoretische Wert der B. Fläche für Wasser mit der Genauigkeit von etwa 4% ermittelt werden konnte und im Falle von Glykol und Glycerin mit der Genauigkeit von etwa 6%.

Die gezeichneten und nachher planimetrierten B. Flächen sind auch mit Fehlern behaftet. Die B. Flächen in den weniger zähen Flüssigkeiten und für kleine bewegliche Teilchen sind sehr verschwommen, wie man es aus den Reproduktionen 1 und 2 für Wasser sieht, und deswegen können die Flächen nicht genau gezeichnet werden. In der Regel wurde immer auch der schwache verschwommene Rand mitgezeichnet, der dem kurzen Verbleiben des Teilchens entspricht, andererseits muß man die inneren „Löcher" in der Figur weglassen. In den zähen Flüssigkeiten wie Glykol

und insbesondere Glycerin ist die Unbestimmtheit der B. Flächen viel kleiner, wie aus den Fig. 3, 4, 5, 6 ersichtlich ist. Um die möglichen individuellen Fehler bei der Anfertigung der Fläche aufzuklären, wurden die Flächen und nachher die Messungen von drei Reihen der Aufnahmen für Wasser, Glykol und Glycerin von drei Personen unabhängig gemacht. In der Tabelle 1 sind die von jedem Zeichner S., W., und B. gewonnenen mittleren Zahlen angeführt (für Wasser aus 8, für Glykol aus 9 und für Glycerin aus 6 Flächen gemittelt).

Tabelle 1.

	Beobachter			Mittel
	S.	W.	B.	
Wasser	8,8	10,3	7,8	9,0
Glykol	4,0	3,6	3,8	3,8
Glycerin	0,80	0,79	0,78	0,79

Man sieht daraus, daß im Falle von Wasseremulsion die individuellen Abweichungen vom Mittel etwa 15% ausmachen können. Mit Glykol betragen die Abweichungen 5% und mit Glycerin etwa 2%. In der Tabelle 1 wurde das Material verwendet, für welches in Wasser die Teilchen besonders klein und beweglich waren, in den anderen Reihen von Versuchen waren die B. Flächen auch für Wasser viel schärfer, und die Genauigkeit von B. Flächen war sicher nicht kleiner als 10%.

Aus dieser Übersicht der Fehlerquellen kann der Schluß gezogen werden, daß für kleine Teilchen in Wasser der Fehler 10 bis 15% betragen kann und hauptsächlich durch die Ungenauigkeit der Konturen bestimmt ist. Im Falle von Glykol und Glycerin kann der Fehler etwa 5% erreichen, die einerseits durch die Fehler bei der Zähigkeitsbestimmung, andererseits wieder durch die Verschwommenheit der Konturen verursacht werden können.

§ 4. Die Resultate. Es wurden im ganzen etwa 200 Aufnahmen gemacht. In den weiter folgenden Tabellen sind hauptsächlich die Ergebnisse der letzten Versuche angeführt, in welchen verschiedene störende Umstände berücksichtigt sind.

I. Gummiguttemulsion in Wasser. In der Tabelle 2 sind die Resultate der letzten Reihe der Messungen zusammengestellt. In der ersten Spalte sind die Platten numeriert, in der zweiten befinden sich die Werte der gemessenen B. Flächen in den willkürlichen Einheiten, in der dritten das Verhältnis R der gemessenen Fläche zu dem mittleren theoretischen

Tabelle 2. Gummiguttemulsion in Wasser.

Nr.	S	R	ΔR	Nr.	S	R	ΔR
1	4,0	0,68	— 0,26	10	4,5	0,77	— 0,17
2	6,8	1,16	+ 0,22	11	5,0	0,86	— 0,08
3	5,0	0,86	— 0,08	12	6,9	1,18	+ 0,24
4	8,2	1,40	+ 0,46	13	3,5	0,60	— 0,34
5	6,3	1,09	+ 0,15	14	5,0	0,86	— 0,08
6	5,1	0,87	— 0,07	15	6,2	1,06	+ 0,12
7	5,7	0,97	+ 0,03	16	2,8	0,48	— 0,46
8	7,3	1,26	+ 0,32	17	4,5	0,77	— 0,17
9	5,9	1,01	+ 0,07	Mittel	5,36	0,94	

Wert (10). In der vierten Spalte sind die Abweichungen ΔR von 0,94 zusammengestellt. Die Temperatur bei den Versuchen war 15° C, $\tau = 180$ sec. Für die Boltzmannsche Konstante wurde $1{,}372 \cdot 10^{-16}$ angenommen. Als Mittel aus den 17 Aufnahmen erhält man als den wahrscheinlichsten Wert

$$\overline{R} = 0{,}94 \pm 0{,}05.$$

Der wahrscheinliche Fehler einer einzelnen Beobachtung ist $\pm 0{,}15$. Aus der letzten Spalte der Tabelle sieht man, daß die Abweichungen der einzelnen Resultate 95% nicht überschreiten. Schon eine einzige Aufnahme reicht also aus, um eine richtige Vorstellung über die Größenordnung der eingehenden Konstanten zu ermitteln.

Ähnliche Resultate wurden mit Wasser auch für andere Expositionszeiten τ (von 45 bis 300 sec) erhalten.

II. Gummiguttemulsion in Glykol. Die „Flächenmethode" muß, wie aus § 2 und 3 hervorgeht, noch bessere Resultate im Falle von zäheren Flüssigkeiten ergeben, da die Konturen der Flächen viel sicherer festgestellt werden können. Andererseits schien es von Interesse zu sein, die Gesetze der Brownschen Bewegung in möglichst breiten Grenzen der Zähigkeit zu messen, da nach der Arbeit von Samuel[1]) ihre Gültigkeit bei den großen Zähigkeiten in Frage gestellt wurde. Demzufolge wurden Messungen in Glykol, dessen Zähigkeit etwa 20 mal größer als die des Wassers ist, und in Glycerin unternommen.

Die ersten Meßreihen wurden ohne besondere Vorsicht gegen die Wärmestrahlung ausgeführt, im Strahlengange der Bogenlampe stand nämlich nur ein 5 cm dicker Trog mit Wasser. Es zeigte sich aber, daß die gemessenen mittleren B. Flächen immer wesentlich größer waren als die

[1]) E. Samuel, Ann. d. Phys. **5**, 677, 1930.

theoretischen. In der Fig. 8 sind die Verhältnisse $R = \frac{S}{\overline{S}}$ für verschiedene Expositionszeiten τ aufgetragen. Jeder Punkt dieser Figur entspricht einem Mittelwerte etwa aus 10 Aufnahmen. Man sieht daraus, daß R sich innerhalb der Fehlergrenzen mit der Zeit τ nicht ändert, in Übereinstimmung mit den Gesetzen der Brownschen Bewegung, andererseits ist der absolute Wert von R etwa 1,75. Einige frühere Versuche mit Wasser, die ohne genügende Wärmestrahlenfilter ausgeführt wurden, ergaben für R ebenfalls einen zu hohen Wert, wenn auch nicht so hoch wie in Glykol.

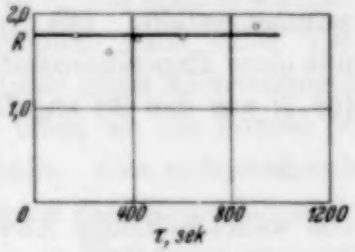


Fig. 8.

Die Messungen der Erwärmung von Glykol und Wasser durch das direkte Bogenlicht bei derselben Schichtdicke der Flüssigkeiten zeigten, daß die beiden Flüssigkeiten sich beinahe gleich erwärmen. Andererseits aber ist der Temperaturkoeffizient der Abnahme der Zähigkeit in Glykol in der Nähe der Zimmertemperatur etwa 2,5 mal größer als in Wasser, wie aus der Tabelle 3 zu ersehen ist. Es geht daraus klar hervor, daß während des

Tabelle 3.

$t^0 =$	16	18	21	24	27	30	35
Glykol .	0,247	0,232	0,181	0,156	0,135	0,121	0,102
Wasser .	0,011 10	0,010 55	0,009 80	0,009 15	0,008 39	0,008 03	0,007 30

Tabelle 4. Gummiguttemulsion in Glykol.
$t^0 = 22^0$ C; $\tau = 300$ sec.

Nr.	S	R	ΔR	Nr.	S	R	ΔR
1	1,0	0,73	— 0,26	16	1,4	1,03	+ 0,04
2	1,0	0,73	— 0,26	17	1,3	0,96	— 0,03
3	1,3	0,96	— 0,03	18	1,6	1,18	+ 0,19
4	1,6	1,18	+ 0,19	19	1,3	0,96	— 0,03
5	1,5	1,10	+ 0,11	20	1,1	0,81	— 0,18
6	1,9	1,40	+ 0,41	21	1,1	0,81	— 0,18
7	1,3	0,96	— 0,03	22	1,6	1,18	+ 0,19
8	1,7	1,25	+ 0,26	23	1,6	1,18	+ 0,19
9	1,6	1,18	+ 0,19	24	1,0	0,73	— 0,26
10	1,8	1,32	+ 0,33	25	1,2	0,88	— 0,11
11	1,4	1,03	+ 0,04	26	1,3	0,96	— 0,03
12	1,0	0,73	— 0,26	27	1,2	0,88	— 0,11
13	0,9	0,66	— 0,33	28	1,0	0,73	— 0,26
14	2,0	1,47	+ 0,48	29	1,4	1,03	+ 0,04
15	1,0	0,73	— 0,26	30	1,4	1,03	+ 0,04
				Mittel	1,35	0,99	

Arbeitens mit den zähen Flüssigkeiten wie Glykol und Glycerin ein besonders sorgfältiger Schutz gegen die Erwärmung verlangt werden muß. Aus diesem Grunde wurde das im § 2 beschriebene Lichtfilter gebraucht. Die mit diesem Lichtfilter erhaltenen Resultate sind in der Tabelle 4 zusammengestellt. Die Aufnahmen wurden bei der Zimmertemperatur 22° mit einer Expositionszeit $\tau = 300$ sec gemacht. Der wahrscheinliche Wert für $\bar{R}$ aus den 30 angeführten Beobachtungen ist:

$$\bar{R} = 0{,}9\text{?} \pm 0{,}03.$$

Die wahrscheinliche Abweichung der einzelnen Messung ist 0,15, die maximale Abweichung der einzelnen Messung erreicht 0,48. Es ist also die beste Übereinstimmung mit der Theorie erhalten, die in den beschriebenen Versuchsbedingungen überhaupt möglich war.

III. Gummiguttemulsion in Glycerin. Aus äußeren Umständen konnten nur zwei kleine endgültige Reihen von Versuchen mit zwei verschiedenen Glycerinen mit den Viskositäten 3,67 bzw. 9,09 gewonnen werden. Die Resultate sind in den Tabellen 5 und 6 angeführt.

Tabelle 5. Gummiguttemulsion in Glycerin.
$\eta = 3{,}67$; $t^0 = 22^0$ C; $\tau = 3000$ sec.

Nr.	S	R
1	1,75	0,98
2	1,45	0,82
Mittel	1,60	0,90

Tabelle 6. Gummigutt in Glycerin.
$\eta = 9{,}09$; $t^0 = 15^0$ C; $\tau = 3000$ sec.

Nr.	S	R	ΔR
1	29,9	0,90	— 0,08
2	36,3	1,09	+ 0,11
3	32,2	0,97	— 0,01
4	29,0	0,87	— 0,11
5	35,0	1,05	+ 0,07
Mittel	32,5	0,98	

Aus der Tabelle 6 erhält man

$$\bar{R} = 0{,}98 \pm 0{,}03.$$

§ 5. Diskussion der Resultate. Die Gesetze der Brownschen Bewegung, die in der Flächenformel (9) zusammengefaßt sind, bestätigten sich also in unseren Versuchen mit großer Genauigkeit. Wenn man nach den An-

gaben der Tabelle 4 für Glykol nach (10) umgekehrt die Loschmidtsche Zahl berechnet, so erhält man

$$(6{,}0 \pm 0{,}3) \cdot 10^{23}$$

im Vergleich mit dem angenommenen Wert $6{,}06 \cdot 10^{23}$. Die oben erwähnten Resultate von Samuel, der in zähen Flüssigkeiten nach einer Verschiebungsmethode für die Ultramikronen ($\sigma \sim 50\,\mathrm{m}\mu$) große Abweichungen von der Formel (2) fand, lassen die Frage noch offen, ob die Formel (9) auch für so kleine Brownsche Teilchen gültig bleibt. Eine entsprechende Untersuchung ist geplant. Die Formel (7) für ω, aus der die Flächenformel (9) abgeleitet ist, wurde jedenfalls auch für Moleküle in Wasserlösungen von einem von uns bei der Anwendung dieser Formel auf die Erscheinungen der Fluoreszenzauslöschung bestätigt[1]). In zähen Lösungsmitteln treten aber große Abweichungen in demselben Sinne wie in den Versuchen von Samuel hervor[2]). Wir hoffen, daß die direkten Diffusionsmessungen imstande sein werden zu entscheiden, ob diesenfalls die Gesetze der Brownschen Bewegung unbrauchbar sind oder ganz andere Ursachen an der Unstimmigkeit schuld sind.

Die Flächenmethode gibt wahrscheinlich das einfachste Mittel zur Untersuchung der Brownschen Bewegung. Andererseits sind die Resultate im Falle der zähen Flüssigkeiten und der großen Teilchen so zuverlässig, daß sie hoffentlich auf die Bestimmung der Viskositäten der durchsichtigen sehr zähen Flüssigkeiten Anwendung finden können, insbesondere wenn diese in kleiner Menge zur Verfügung stehen.

Wir danken herzlich Herrn S. G. Leebin, der die beschriebenen Versuche angefangen hatte, sie leider aber wegen seiner Erkrankung unterbrechen mußte. Wir danken auch Herrn Prof. B. I. Lawrentjew für die bereitwillige Überlassung einiger Instrumente.

Physikalisches Institut der Moskauer Universität, November 1931.

---

[1]) S. I. Wawilow, ZS. f. Phys. **53**, 665, 1929.
[2]) J. M. Frank u. S. I. Wawilow, ZS. f. Phys. **69**, 100, 1931.

Autorenregister.

Baintner, G. Über den Einfluß der Unterlage auf die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes dünner Platinschichten. S. 691.

Bartels, Hans. Über Kontinua und „verbotene" Serien im Natriumbogenspektrum. S. 203.

Baumann, W. s. Mecke, R.

Betz, Hans. s. Güntherschulze, A.

Björck, Sigge. Zum Comptoneffekt vom klassischen Standpunkt. S. 541.

Boer, J. H. de und Teves, M. C. Die Rotverschiebung der Photoionisation von Alkaliatomen durch Adsorption an negativen Salzoberflächen. S. 192.

Brandt, Walter. Einige Beobachtungen über eine Verbindung von Barkhauseneffekt und Wiedemanneffekt. S. 201.

Braunbek, Werner. Eine neue Methode elektrodenloser Leitfähigkeitsmessung. S. 312.

— Die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit von geschmolzenem Wismut bei der Lösung von Wismutchlorid. S. 335.

Brons, H. H. s. Coster, D.

Brumberg, E. M. und Wawilow, S. I. Über eine neue Methode zur Prüfung der Gesetze der Brownschen Bewegung. S. 833.

Cittert, P. H. van. Der Stufenblendenkondensator nach Hansen. S. 249.

Cohn, Willi M. Über das Auftreten von kontinuierlichen Spektren bei Kathodenstrahlbombardement. V. Bemerkungen zu den Untersuchungen am Lilienfeldrohr und Versuche an anderen Rohren. S. 662.

Coster, D. und Brons, H. H. Die negativen Stickstoffbanden. S. 747.

Druyvesteyn, M. J. Eine Methode zur Bestimmung der Beweglichkeit von Edelgasionen mit Hilfe der negativen Schichten. S. 33.

— Der Übergang von der Glimmentladung zum Bogen in Edelgasen. S. 727.

Edlén, Bengt. Das Zweielektronenspektrum des Bors, B II, und irreguläre Dubletts der Serie Be I bis O V. S. 476.

Edner, Alfred. Einfluß von Fremdzusätzen auf die Kohäsionsgrenzen und die ultramikroskopische Solbildung synthetischer Steinsalzkristalle. I. KCl, $CaCl_2$, $BaCl_2$. S. 623.

Esau, A. und Kortum, H. Über einen Effekt, den ferromagnetische Stoffe im elektromagnetischen Wechselfelde zeigen. S. 602.

Estermann, I., Frisch, R. u. Stern, O. Monochromasierung der de Broglie-Wellen von Molekularstrahlen. S. 348.

Friberg, Sten. Über die Lichtbrechung und Dispersion in gasförmigen Kohlenwasserstoffen. S. 216.

Frisch, R. s. Estermann, I.

Gemant, A. Elektrische Eigenschaften von gedehntem Gummi. S. 526.

Glocker, R. und Schäfer, K. Atomfaktorbestimmungen im Gebiet der anomalen Dispersion. S. 289.

Gremmer, W. Über Terme des Krypton-Bogenspektrums. S. 620.

Güntherschulze, A. und Betz, Hans. Neue Untersuchungen über die elektrolytische Ventilwirkung. III. Die Dielektrizitätskonstante der Al_2O_3-Sperrschicht. S. 580.

— — — IV. Der Strömungsmechanismus in den Sperrschichten der Ventilmetalle. S. 586.

Güttinger, P. Das Verhalten von Atomen im magnetischen Drehfeld. S. 169.

Herrmann, K., Krummacher, A. H. und May, K. Über das Verhalten kristallin-flüssiger Substanzen im elektrischen Felde (röntgenographische und optische Untersuchungen). S. 419.

Hikosaka, Tadayosi s. Hirone, Tokutarô.

Hirone, Tokutarô und Hikosaka, Tadayosi. Zur Theorie des Ferromagnetismus. S. 62.

Hoffmann, G. Zur Methodik der Atomzertrümmerungsmessungen. S. 578.
Hund, F. Zur Frage der chemischen Bindung. S. 1.
— — II. Zum Verständnis der organischen Chemie. S. 565.
Jabłoński, A. Über das Entstehen der breiten Absorptions- und Fluoreszenzbanden in Farbstofflösungen. S. 460.
— u. Pringsheim, Peter. Weitere Versuche über die *D*-Linienfluoreszenz des Natriums bei höheren Dampfdrucken. S. 281.
Joffé, A., Kobeko, P., Kurtschatov, J. und Walther, Anton. Zur Frage nach dem Mechanismus des elektrischen Durchschlages. S. 775.
—, Schurkov, S. und Walther, Anton. Über Zerreißfestigkeit von dünnen Fäden und Folien. S. 778.
Kapuściński, W. Bemerkung zu der Mitteilung von Herrn Gr. Landsberg und L. Mandelstam: „Über die selektive Lichtstreuung". S. 137.
Keussler, V. v. Die Polarisation der Quecksilberfluoreszenz im Zusammenhang mit der Linienhyperfeinstruktur. S. 649.
Kobeko, P. s. Joffé, A.
Kolhörster, W. und Tuwim, L. Die spezifische Ionisation der Höhenstrahlung. S. 130.
Kopfermann, Hans. Über die Bestimmung des mechanischen Momentes des Cäsiumkernes aus der Hyperfeinstruktur einiger Cs^+-Linien. S. 437.
Kortum, H. s. Esau, A.
Krefft, H. und Rompe, R. Über das Auftreten von Metall-Edelgasbanden in der positiven Säule elektrischer Entladungen. S. 681.
Krummacher, A. H. s. Herrmann, K.
Kurtschatov, J. s. Joffé, A.
Lanczos, Cornel. Elektronenmagnetismus als natürliche Eigenschaft der Riemannschen Geometrie. S. 147.
Landsberg, Gr. und Mandelstam jr., S. L. Molekulare Lichtzerstreuung in festen Körpern. IV. Intensität des von Steinsalz zerstreuten Lichtes. S. 502.
Lau, E. und Reichenheim, O. H_1-Entladungsrohr. S. 31.
Loomis, F. W. und Winans, J. G. Über einen Versuch zur Auffindung des Ramaneffektes an Metallelektronen. S. 658.
Mandelstam, L. und Papalexi, N. Über Resonanzerscheinungen bei Frequenzteilung. S. 223.
— jr., S. L. s. Landsberg, Gr.
March, Arthur. Der Zustandsbegriff in der Quantenmechanik. S. 107.
May, E. und Schaefer, H. Dispersionsmessungen an Flüssigkeiten, insbesondere biologischen Lösungen mit ungedämpften Wellen im Bereich von 1 bis 4 m Wellenlänge. S. 452.
—, K. s. Herrmann, K.
Mecke, R. und Baumann, W. Über eine neue atmosphärische Sauerstoffbande bei λ 7710. S. 139.
Mendelssohn, Kurt. Eine Apparatur nach dem Desorptionsverfahren für Messungen bis zu 2^0 abs. S. 482.
Messerschmidt, W. und Pforte, W. S. Über den Luftdruckkoeffizienten der harten Ultrastrahlung. S. 677.
Müller, W. J. Zur Theorie der elektrolytischen Ventilwirkung. S. 560.
Murakawa, K. Untersuchungen über die Hyperfeinstruktur von Spektrallinien. II. S. 366.
Neugebauer, Th. Theorie des Kerreffektes in der Wellenmechanik. S. 386.
Olsson, Ernst. Das Bandenspektrum des Berylliumhydrides. S. 732.
Papalexi, N. s. Mandelstam, L.
Pforte, W. S. s. Messerschmidt, W.
Phipps, T. E. und Stern, O. Über die Einstellung der Richtungsquantelung. S. 185.
Pringsheim, Peter s. Jabłoński, A.
Rasmussen, Ebbe. Zu den Spektren der Edelgase. S. 779.
Reichenheim, O. s. Lau, E.
Röhrich, Karl. Ausbreitungsgeschwindigkeit ultraakustischer Schwingungen in zylindrischen Stäben. S. 813.
Rompe, R. s. Krefft, H.
Rosenfeld, L. Bemerkung zur korrespondenzmäßigen Behandlung des relativistischen Mehrkörperproblems. S. 253.

Rosenkewitsch, L. u. Sinelnikow, C. Zur Theorie des Durchschlags von Dielektriken. S. 118.
Rydberg, R. Über das Bandenspektrum des Quecksilberhydrids. S. 74.
— Graphische Darstellung einiger bandenspektroskopischer Ergebnisse. S. 376.
Sauerwald, F. und Scholz, W. Ein Beitrag zum Zeitgesetz der Entfestigung verformter Metalle. S. 511.
Sauter, Fritz. Zum „Kleinschen Paradoxon". S. 547.
Schaefer, H. s. May, E.
Schäfer, K. s. Glocker, R.
Scholz, W. s. Sauerwald, F.
Schubin, S. Über die Transmissionsbande des Silbers. S. 273.
Schulwas-Sorokin, Frau R. D. Piezoelektrische Eigenschaften von Seignettesalzkristallen. S. 700.
Schulz, H. R. Das maximale Öffnungsverhältnis einfacher Linsen. S. 538.
Schurkov, S. s. Joffé, A.
Seemann, H. Die Auflösung der K-β_1- und β_3-Linien der Schwermetalle. S. 87.
Seidl, F. Beeinflussung der Leitfähigkeit von Paraffin durch Röntgen- und γ-Strahlung. S. 45.
Sinelnikow, C. s. Rosenkewitsch, L.
Stern, O. s. Estermann, I.
— s. Phipps, T. E.
Subbaraya, T. S. s. Venkatesachar, B.
Suhrmann, R. und Theissing, H. Spektrale lichtelektrische Empfindlichkeit dünner Alkalimetallhäute bei Zimmertemperatur und bei der Temperatur der flüssigen Luft. S. 709.
Szczeniowski, S. Eine Bemerkung zur Arbeit von F. Sauter; Zum Kleinschen Paradoxon. S. 553.
Teller, E. und Tisza, L. Zur Deutung des ultraroten Spektrums mehratomiger Moleküle. S. 791.
Teves, M. C. s. Boer, J. H. de.
Theissing, H. s. Suhrmann, R.
Tisza, L. s. Teller, E.
Tolansky, S. Anomale Feinstruktur und Isotopenverschiebung im Cl^+-Spektrum. S. 470.
Tuwim, L. s. Kolhörster, W.
Vatter, Hans. Über das magnetische Verhalten des Kobaltatoms. S. 260.
Venkatesachar, B. und Subbaraya, T. S. Beitrag zur Analyse des ersten Funkenspektrums von Quecksilber. S. 412.
Walther, Anton s. Joffé, A.
Wataghin, G. Zur relativistischen Quantenmechanik. S. 121.
Wawilow, S. I. s. Brumberg, E. M.
Winans, J. G. s. Loomis, F. W.
Zirkler, Johannes. Zur Assoziation starker Elektrolyte. S. 707.